JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 144

MIT 30 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 6

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 B

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 144

(Neue Folge)

Heft 1—2

(15. Oktober 1935)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und H. Dierichs: Arylierte Pyridine, IX. Mit 1 Figur 1

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto.

Karl Lauer und Ryohei Oda: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XIV. Mitteilung: Die Reaktionskinetik der Sulfurierung mittels Oleum und die Eigenschaften verschieden konzentrierter, rauchender Schwefelsäuren. Mit 4 Figuren 32

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.

Karl Maurer und Bruno Schiedt: Neue Abkömmlinge des Dihydro-divanillins und Erfahrungen über die katalytische Reduktion von Nitrostyrolen 41

Heft 3—6

(6. Dezember 1935)

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.

Hanns John und Paul Beetz: Zur Kenntnis des Carvacrols, V. Benzyläther acylierter Methyl-isopropylphenole 49

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer und Paul Schneider: Chinoide Oxydationsprodukte in der Brasilinreihe 54

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.

Otto Neunhoeffer und Friedrich Nerdel: Über die Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Metallhydriden 63

Seite

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen chemisch-pharmazeutischen Forschungsinstitut in Moskau.

A. J. Jakubowitsch und I. Petrow: Zur Darstellung von Dichlor-diäthyl-blei 67

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Deutschen Hydrierwerke A.-G., Rodleben bei Roßlau in Anhalt.

Erik Schirm: Über das Wesen der Substantivität . 69

Hans Trapp-Berlin-Charlottenburg: Zur Bestimmung der Calciumphosphate 93

Mitteilung aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Cluj (Rumänien).

G. Spacu und M. Kuraš: Zur Kenntnis einiger Metallsalze des Mercaptobenzthiazols 106

F. Foerster† und E. v. Sahr: Beiträge zur Kenntnis der Steinkohlengasentschweflung. Mit 10 Figuren . . . 115

Heft 7—8

(11. Januar 1936)

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. F. Wenzel).

F. Wenzel und H. Weiser: Studien am Erdöl von Hodonin, I. Über Beziehungen naphthenbasischer Erdöle zu Terpenstoffen. Mit 5 Figuren 145

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto.

Karl Lauer und Ryohei Oda: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XV. Mitteilung: Reaktionskinetische Untersuchung der Nitrierung aromatischer Verbindungen in Schwefelsäure. Mit 4 Figuren . . . 176

Hans Trapp-Berlin-Charlottenburg: Über die Löslichkeit der Oxalsäure und der Oxalate der alkalischen Erden in Mineralsäuren, I. Mit 3 Figuren 193

Mitteilung aus dem Zelinsky-Laboratorium der Staatsuniversität Moskau.

Kurt Packendorff: Eine praktische Rührvorrichtung für kleine Flüssigkeitsmengen. Mit 1 Figur . . 211

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Otto Schales: Bemerkungen zu der Arbeit von K. Maurer und Br. Schiedt: „Neue Abkömmlinge des Dihydro-divanillins und Erfahrungen über die katalytische Reduktion von Nitrostyrolen“ 214

Seite

Kurt Maurer-Jena: Schlußwort zu vorstehenden Bemerkungen 216

Mitteilung aus dem Laboratorium der Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chemische Industrie Wien XVII.

Norbert Fröschl† und Christo G. Danoff: Über die katalytische Reduktion von Säurechloriden in der Dampfphase unter gewöhnlichem Druck 217

Heft 9—12

(25. Februar 1936)

Mitteilung aus dem Laboratorium für spezielle Synthese der biochem. Abteilung des Institutes für Pflanzenbau, Leningrad (U.S.S.R.).

A. J. Carlblom: Zur Frage der Entstehung des Linalools im ätherischen Corianderöl. Die Zusammensetzung und Struktur der Komponenten des ätherischen Öles des Blütestadiums von Coriandrum sativum. Mit 1 Figur 225

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

Konrad Funke und Eugen Müller: Zur Kenntnis des Chrysens, I 242

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium des Staatsinstituts für angewandte Chemie, Leningrad (U.S.S.R.).

A. L. Klebansky und W. G. Wassiljewa: Über die Struktur der synthetischen Kautschukarten: Polychloroprene 251

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

Konrad Funke, Eugen Müller und Laszlo Vadasz: Zur Kenntnis des Chrysens, II 265

Mitteilungen aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch und Karlhugo Küspert: Zur Kenntnis des Phenacylhydrazins 273

M. Busch und Karl Lang: Über den Einfluß der Kernsubstitution bei asymmetrischen Benzyl-aryl-hydrazinen. Mit 1 Figur 291

Berichtigung 312

Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung 313

Autorenregister 315

Sachregister 318

Formelregister 330

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 144, Heft 1—2 15. Oktober 1935

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

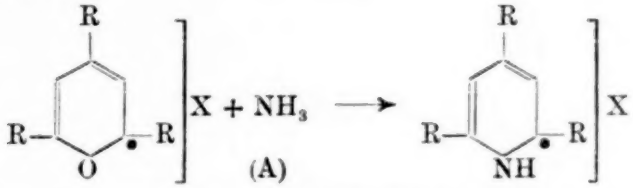
Arylierte Pyridine, IX

Von **W. Dilthey** und **H. Dierichs**

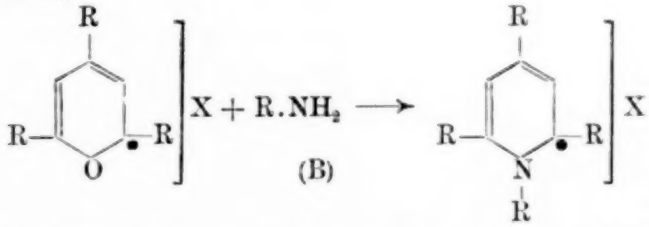
Mit einer Figur

(Eingegangen am 5. August 1935)

Die Untersuchung der Salze des einfachen mehr oder weniger arylierten Pyreniums wurde wesentlich gefördert durch die Leichtigkeit, mit welcher das ringgeschlossene Sauerstoffatom durch Stickstoff ersetzt werden kann (A), und Pyridiniumsalze entstehen [1]).



R kann aromatische wie aliphatische Reste bedeuten. Verwendet man an Stelle von Ammoniak ein primäres Amin, so erhält man die entsprechenden am Stickstoff alkylierten Pyridiniumsalze [2]).



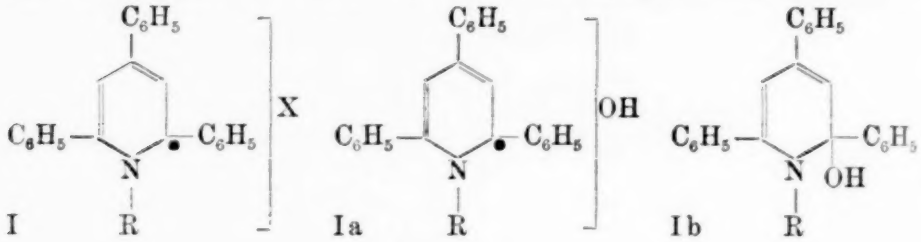
Auch hier kann R aliphatische oder aromatische Reste bedeuten. Während nun gezeigt wurde, daß die nach dem Schema A erhaltenen Pyridiniumsalze mit Alkalien glatt in

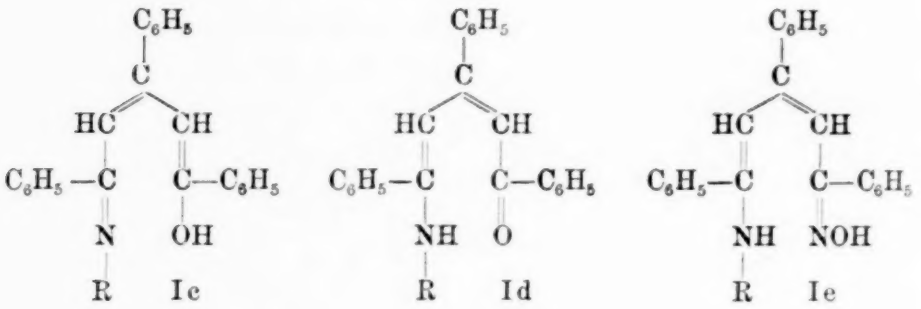
[1]) W. Dilthey, dies. Journ. [2] **94**, 57 (1916); **102**, 209 (1921); 111, 158 (1925).

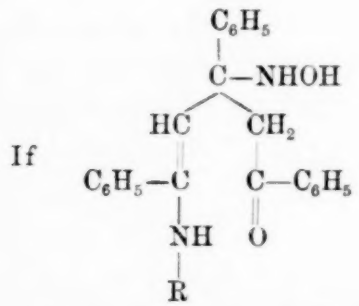
[2]) W. Dilthey, Ber. **55**, 57 (1922).

die sehr beständigen Pyridinbasen übergehen, deren eine ganze Reihe dargestellt wurde[1]), befindet sich die Untersuchung der nach Schema B erhältlichen N-Arylpyridiniumsalze noch im Anfangsstadium.

Es wäre zu erwarten, daß bei der Behandlung eines 1,2,4,6-Tetraphenylpyridiniumsalzes (I, $R = C_6H_5$) mit Alkali zunächst die in Wasser vielleicht etwas lösliche Tetraphenylpyridiniumbase Ia, dann das in Wasser unlösliche Pyridanol Ib entstände.



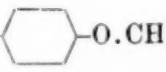




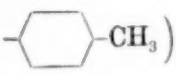
Es bestehen auch Anzeichen dafür, daß beim Schütteln des Jodids von I mit feuchtem Silberoxyd in Methylalkohol Produkte entstehen, die den Formeln Ia und Ib entsprechen. Bei der Behandlung des Salzes I mit fixen Alkalien, z. B. in methylalkoholischer Lösung, ist jedoch — besonders in der Hitze — das Auftreten einer Farbe charakteristisch, die einem

[1]) W. Dilthey u. Mitarb., dies. Journ. [2] **107**, 7 (1924); **108**, 332 (1924); **114**, 160 (1926), VIII. Mitteilung über arylierte Pyridine.

Produkt der Formel Ia oder Ib nicht eigentümlich sein kann, vielmehr andeutet, daß der Ring eine Aufspaltung erlitten hat, etwa im Sinne der Formeln Ic oder Id. Ein Alkalisalz von Ic müßte nach den Erfahrungen von W. Dilthey und Mitarb. von gelbroter Farbe sein[1]), liefert doch die Pseudobase der Triphenylpyreniumsalze gelbrote[1]), die der Tetraphenylpyreniumsalze sogar violette Lösungen in alkoholischen Alkalien[2]). Der direkte Beweis für die Aufspaltung des heterocyclischen Ringes in der gelbroten, methylalkoholischen, alkalischen Lösung ließ sich erbringen durch Zusatz von Hydroxylamin, welches eine solche farbige Lösung, besonders in der Hitze, ziemlich rasch entfärbt, unter Bildung eines ganz leicht faßbaren Reaktionsproduktes, welches im Falle des 1(4-Methoxyphenyl)2, 4, 6-triphenylpyridiniumsalzes

(Formel I: R = )

in seiner Zusammensetzung dem zu erwartenden normalen Oxim von der Formel Ie entsprach. Im Falle des Tolyl-Vertreters dieser Reihe des 1(4-Methyl-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniums

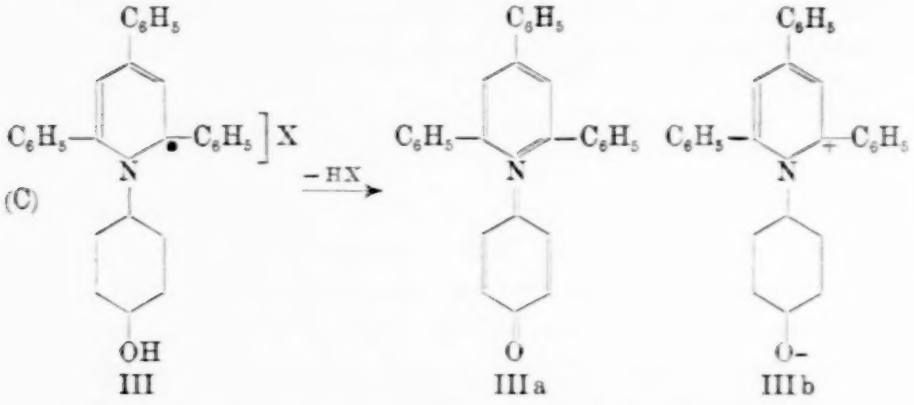
(Formel I, R = )

wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, welches eine Molekel Wasser mehr aufweist, als dem normalen Oxim zukommt, und somit vielleicht nur ein Hydroxylaminadditionsprodukt an die Keto- bzw. Enolform des offenen Ketons darstellt, etwa entsprechend der Formel If, ist es doch bekannt, daß ungesättigte aromatische Ketone manchmal Hydroxylamin an der Doppelbindung aufnehmen, wobei die Ketogruppe entweder mit einer zweiten Molekel NH_2OH in Reaktion tritt oder auch ganz unberührt bleibt. Auf die definitive Aufklärung der Konstitution dieses Hydroxylaminproduktes konnte verzichtet werden, da es hier im wesentlichen nur darauf ankam, zu zeigen, daß die gelbrote alkalische Lösung einen aufgesprengten Ring enthält. Dieser Beweis scheint erbracht. Er ist für das im folgenden Auszuführende von Wichtigkeit.

[1]) W. Dilthey, dies. Journ. [2] 94, 59 (1916).
[2]) W. Dilthey u. Mitarb., Ber. 52, 2047 (1919).

Hauptinhalt dieser Arbeit ist nämlich die Untersuchung solcher 1,2,4,6-Tetraphenylpyridiniumsalze gegen Alkalien, die zunächst in 4-Stellung des am Stickstoff befindlichen Phenylkerns eine freie Hydroxylgruppe haben. Die Arbeit bildet, wenn auch zeitlich in großem Abstand, die direkte Fortsetzung der Untersuchungen von W. Dilthey und Mitarbeitern[1]), die das Verhalten von 1,2,6-Triphenyl-4-(4-oxy-phenyl)pyridiniumsalzen gegen Alkalien zum Gegenstand hatten.

Bei Übertragung dieser Reaktion auf N-(4-oxy-phenyl)-2,4,6-Triphenylpyridiniumsalze, die man durch Einwirkung von p-Aminophenol auf die Salze (z. B. Perchlorate, Jodide) des 2,4,6-Triphenylpyreniums leicht erhielt, ist eine glatte Säureabspaltung im Sinne folgenden Schemas C wenig wahrscheinlich, da ein IIIa entsprechender chinonimidartiger Körper nur unter der Annahme höherwertigen Stickstoffs möglich ist, wenn man nicht ein Radikal oder dipolartigen Stoff entsprechend Formel IIIb annehmen will.



III IIIa IIIb

Trotzdem trat die Reaktion äußerlich wenigstens unter den gleichen Farberscheinungen sofort ein. Versetzt man eine methylalkoholische Lösung von 1-(4-oxy-phenyl)2,4,6-Triphenylpyridiniumperchlorat mit wenig Alkali (Natriummethylat), so tritt sofort ein Farbumschlag ein; die fast farblose Lösung wird gelbrot. Man darf diese Lösung ruhig einige Minuten im gelinden Sieden halten, beim Abkühlen erhält man gelbrote Krystalle (Zugabe von wäßriger Lauge vermehrt die Ausscheidung), die, noch stark alkalihaltig, durch Umlösen aus

[1]) Ber. 55, 57 (1922); dies. Journ. [2] 107, 7, 108, 332 (1924).

Methanol gereinigt werden können, und dann den konstanten Schmp. 225° zeigen. Zu unserer Überraschung erwiesen sich die Krystalle jedoch noch stark chlorhaltig. Da auch wiederholtes Umkrystallisieren an einem Chlorgehalt von rund 4% nichts änderte, mußte angenommen werden, daß ein neues Perchlorat entstanden war, in dem auf einen Überchlorsäurerest zwei Basenreste kamen. Macht man sich eine Vorstellung von der Weise, wie sich ein solches Salz bilden kann, so findet man zwei Wege. Es könnten zwei Molekeln des weißen Salzes eine Molekel $HClO_4$ so verlieren, daß Wasserstoff und Überchlorsäurerest von zwei verschiedenen Salzmolekeln also intermolekular abgegeben werden, entsprechend der Gleichung

$$2[C_{29}H_{22}ON]ClO_4 — HClO_4 = [C_{58}H_{43}O_2N_2]ClO_4$$

oder es könnten sich zunächst zwei Radikale IIIb bilden, die dann eine Molekel Perchlorsäure aufnähmen. In beiden Fällen wäre die Zusammensetzung des Salzes gleich, nämlich $[C_{58}H_{43}O_2N_2]ClO_4$. Oder aber es würde sich die echte Base bzw. das Pyridanol bilden, das sich mit einer zweiten Molekel Salz zu einem basischen Salz vereinigen würde.

$$[C_{29}H_{22}ON]OH + [C_{29}H_{22}ON]ClO_4 = C_{58}H_{45}O_3N_2ClO_4$$

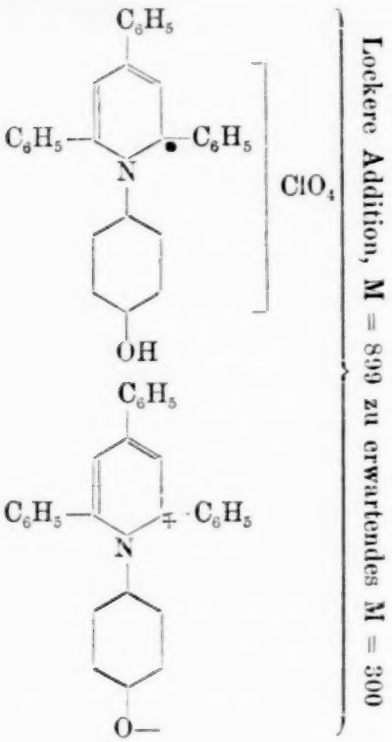
In diesem Falle wäre das rote Salz um eine Molekel Wasser reicher. Die Entscheidung über einen Mehr- oder Wenigergehalt einer Molekel Wasser ist deshalb nicht ganz leicht beizubringen, weil fast alle Salze der roten Reihe mit überschüssigem Wasser krystallisieren. Auch das Perchlorat enthält noch 1,5 Mol. Krystallwasser, die es über $CaCl_2$ oder P_2O_5 am besten im Vakuum abgibt, wobei die Farbe etwas dunkler rot wird[1]). Ein solches Salz erweist sich nach der C–H-Bestimmung als wasserfrei, d. h. von der Zusammensetzung

$$[C_{58}H_{43}O_2N_2]ClO_4$$

Nachdem durch Analyse die Zusammensetzung des Salzes ermittelt war, blieb die Frage nach der Konstitution des Kations zu untersuchen, wobei es zunächst darauf ankam, zu ermitteln, ob die beiden Basenreste in fester hauptvalenzchemischer Bindung etwa entsprechend der Formel IV oder in einer Art

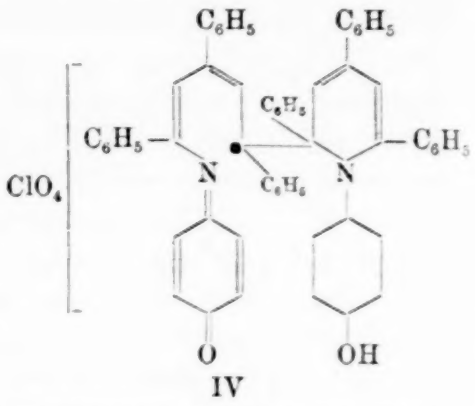
[1]) An feuchter Luft wird 1,5 Mol. H_2O unter Hellerwerden wieder aufgenommen.

lockeren Adduktes nach Formel IVa miteinander verknüpft wären.



Lockere Addition, M = 899 zu erwartendes M = 300

IVa



IV

Hauptvalenz chemisch verbundenes
Kation M = 899
zu erwarten M = 450

$$\frac{C_{20}H_{22}ON\,|\,OH}{C_{20}H_{22}ON\,|\,ClO_4}$$

Basisches Salz M = 917
zu erwarten entweder $^1/_3$ = 305
oder $^1/_4$ = 230

IVb

Hierüber konnte eine Molekulargewichtsbestimmung Auskunft geben. Zwar ist das Molekulargewicht der beiden Formen IV und IVa gleich etwa 900, doch wäre bei IV bei vollständiger elektrolytischer Dissoziation 1 Mol.-Gew. von etwa 450, bei IVa jedoch unter gleichen Umständen immer nur $^1/_3$ des vollen Molekulargewichtes, also etwa 300 zu erwarten. Gefunden wurde 600, ein Resultat, das sehr zugunsten von IV spricht, jedenfalls das Vorliegen von IVa oder eines basischen Salzes IVb sehr unwahrscheinlich macht. Der gefundene Wert (600) wäre also etwa 66 % des ganzen Molekulargewichtes, und es müßten dann im erstarrenden Nitrobenzol nur rund 70 % des Salzes in Ionen zerfallen sein, was aber in einem derartigen Lösungsmittel den Erfahrungen nicht widerspricht. Zum Vergleich wurde das Molekulargewicht des farblosen bei 245° schmelzenden 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorats, also des Ausgangsperchlorats, bestimmt und anstatt zu 500 zu 307 gefunden, d. h. zu 62 % des Gesamtmolekular-

gewichtes. Dieses Perchlorat ist also im gefrierenden Nitrobenzol nur zu etwa 77% in die Ionen gespalten. Auch der direkte Vergleich der gefundenen Molekulargewichte 307 für das farblose, 600 für das rote Perchlorat zeigt, daß die Molekulargröße des roten verdoppelt ist. Damit wird der Formel IV durch die Molekulargewichtsbestimmung eine starke Stütze gegeben.

Die Farbe der Salze

Auch auf Grund farbtheoretischer Erwägungen bleibt die Formel eines basischen Salzes ausgeschlossen, da dieses sowohl in gänzlich ionisierter, als auch in teilweise ionisierter Form (Pyridanolform) farblos oder nur schwach gelb sein müßte.

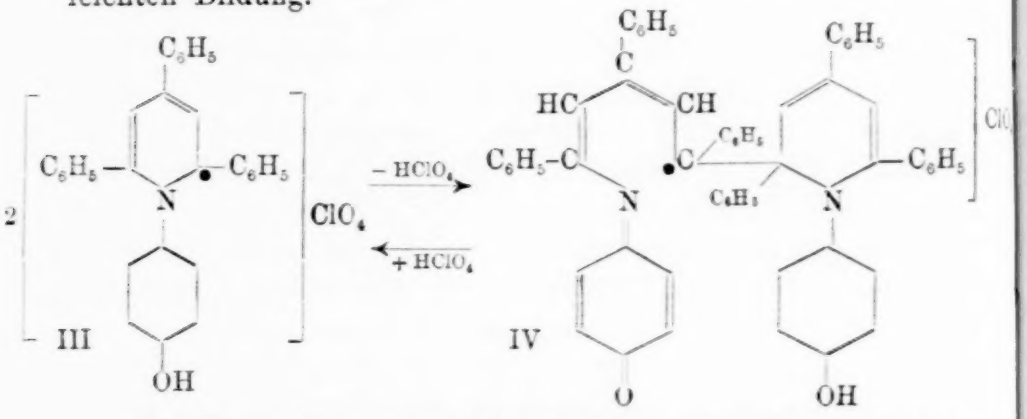
Sehr gut harmonieren würde die Farbe jedoch mit Formel IV, in der das Salz als Carbeniumsalz mit einem durch einen dicken Punkt gekennzeichneten koordinativ ungesättigten heteropolaren C-Atom erscheinen würde, das erstens mit einem Phenylrest, zweitens mit einem ungesättigten konjugierten System, drittens mit dem für die Farbe weniger wesentlichen heterocyklischen Ring verbunden wäre. Wenn hierbei eine leicht verlaufende Ringöffnung angenommen wird, so sei darauf verwiesen, daß eingangs eine solche bei analog gebauten Pyridiniumsalzen bewiesen wurde, und überhaupt in derartigen Reihen nichts Seltenes ist.

Dieses rote Perchlorat ist nun keineswegs eine Zufallserscheinung. Als Salz einer Base mit rotem Kation ist sein negativer Rest gegen andere austauschfähig. Es gelang ganz leicht, eine ganze Reihe analoger roter Salze zu bereiten, z. B. Chlorid, Bromid, Jodid, Pikrat und sogar das Nitrat. Letzteres ist besonders interessant, da es in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heißem jedoch gut löslich ist, demnach aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Alle Salze krystallisieren prachtvoll, jedoch stets mit Krystallwasser. Im Vergleich dargestellt, entsprechen in allen Fällen den farbigen Salzen die farblosen Salze, in welche sie mit überschüssiger Säure übergehen.

Z. B. $[C_{58}H_{43}O_2N_2]ClO_4 + HClO_4 = 2[C_{29}H_{22}ON]ClO_4$.

Durch Titration auf farblose Lösung wurde ermittelt, daß diese Gleichung zu Recht besteht, daß also eine Molekel rotes

Salz genau einer Molekel Säure bedarf, um 2 Molekeln farbloses Salz zu erhalten. Sehr bemerkenswert ist, daß man schon durch Zusatz von Neutralsalzen die Spaltung in 2 Molekeln einfaches Salz erreicht. So wird eine rote Lösung des Nitrats durch Zusatz von Salpeter ebenso entfärbt wie durch Salpetersäure. Dieselbe Erscheinung findet sich auch bei der weiter unten zu besprechenden roten Base. Diese leichte Spaltbarkeit der roten Salze schien uns anfangs gut mit der Formel IVb eines basischen Salzes vereinbar. Nachdem dieses aber ausgeschlossen ist und auch die Formel IVa den Molekulargewichtsbestimmungen nicht gerecht wurde, wird man die leichte Sprengung der Dipyridylbindung in Parallele setzen müssen mit ihrer leichten Bildung.



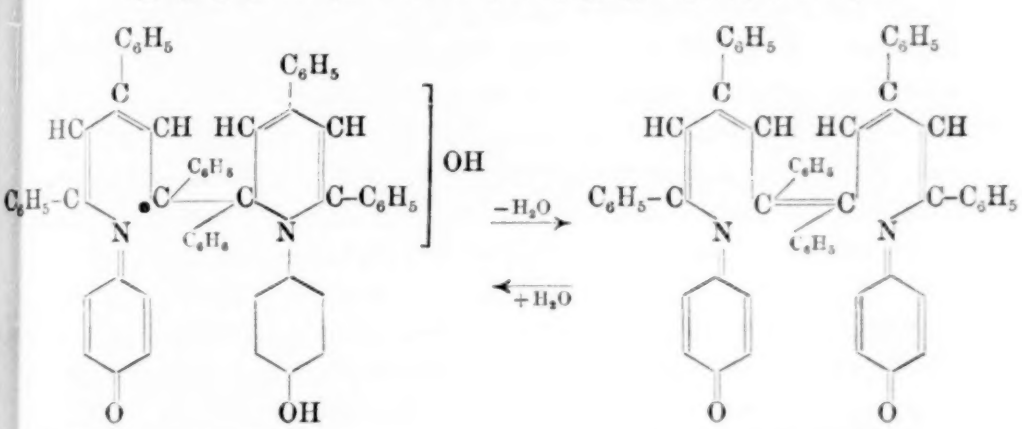
Die Wegnahme einer Molekel Säure aus 2 Molekeln farblosen Salz würde somit „automatisch" den Ring zwischen Stickstoff und Kohlenstoff öffnen und ihn bei Zugabe von Säure unter Lösung der Dipyridylbindung ebenso wieder schließen.

Die Base

Es war nun unsere Hauptaufgabe, die den roten Salzen zugrundeliegende rote Base herzustellen. Dies gelang ganz leicht, wenn man die methylalkoholische Lösung des roten Perchlorats oder natürlich auch des farblosen Perchlorats mit überschüssigem Natriummethylat $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde im Sieden hielt und diese Lösung in 10% Natronlauge einfließen ließ (vgl. den experimentellen Teil). Die Base krystallisiert dann aus. Um sie alkali- und chlorfrei zu bekommen, wird sie mehrmals aus heißem Wasser umgelöst, aus dem sie in oft zentimeterlangen roten Speeren krystallisiert.

Daß hier die den roten Salzen entsprechende rote Base vorliegt, geht aus ihrem ganzen Verhalten hervor. Zunächst liefert sie mit einem Mol. Säure die rote und mit 2 Mol. die farblose Salzreihe, und zwar so genau, daß die Titration auf farblos zur Gehaltsbestimmung einer Lösung an Base dienen kann.

$$C_{58}H_{42}O_2N_2,\ 12H_2O + 2HClO_4 = 2[C_{29}H_{22}ON]ClO_4 + 12H_2O\,.$$



V rote echte Base VI blaue Anhydrobase

Ebenso wie ein rotes Salz, kann auch die rote Base mit Neutralsalzen in farbloses Salz übergeführt werden. Es bildet sich alsdann als Zwischenprodukt das rote Salz. Versetzt man z. B. eine mit Wasser verdünnte Methanollösung der roten Base mit Salpeterlösung, so fällt zunächst das rote Nitrat aus, das mit mehr KNO_3 in das farblose Nitrat übergeht.

Ein solches Verhalten setzt eine erhebliche Basenstärke voraus. In der Tat reagiert die wäßrige Lösung der von Alkali sorgfältig befreiten roten Base gegen Lackmus deutlich alkalisch. Eine kräftige Base zeigen auch die Leitfähigkeitsmessungen an.

Auch die Lichtabsorption läßt bei geeigneter Verdünnung keinen Unterschied zwischen Base und Salz (Nitrat) in wäßriger Lösung erkennen. Ebenso wie die Salze, folgt auch die Base in wäßriger Lösung dem Beerschen Gesetz nicht. Bei großer Verdünnung tritt raschere Entfärbung ein, jedenfalls wohl unter Bildung der weißen Base, denn beim Eindampfen der Lösung kehrt die gelbe Farbe zurück.

So einfach die Beziehung zwischen Base und Salzen zu

bestimmen ist, so schwierig ist es, die Zusammensetzung der Base in fester Form zu ermitteln. Die Vorliebe der Salze, mit Wasser zu krystallisieren, besitzt nämlich die Base in erhöhtem Maße. Sie krystallisiert mit nicht weniger als 12 Mol. Wasser, entsprechend der Formel $C_{58}H_{42}O_2N_2$, $12H_2O$, wenn man annimmt, daß die unter V formulierte Base noch eine Molekel Wasser abgeben kann. Die Base verliert von ihren 12 Mol. Wasser 11 ganz leicht. Durch Trocknen im Hochvakuum bei 150° wird die 12. Mol. Wasser entfernt. Die dann verbleibende Base stimmte der Analyse nach ziemlich gut auf die Formel $C_{58}H_{42}O_2N_2$.

Voraussetzung ist allerdings, daß beim Trocknen jede Berührung der Base mit Sauerstoff oder Luft vermieden wird. Unsere ersten Analysen der scharf getrockneten Base stimmten auf die Formel $C_{58}H_{43}O_2N_2OH$, sie schien also die letzte Molekel Wasser nicht abgeben zu wollen. Als aber der aktive Wasserstoff nach Zerewitinow bestimmt wurde, zeigte sich kein solcher mehr. Die Zusammensetzung der Base mußte mit $C_{58}H_{42}O_2N_2$ angenommen werden, also ein Sauerstoff mehr enthalten, als der Anhydrobase (VI) entsprach. Daß dieser Sauerstoff aus der Luft stammen mußte, ging aus zwei Beobachtungen hervor, einmal, weil der C-Gehalt der Anhydrobase sofort sank, wenn sie auch nur kurz mit Luft in Berührung kam, und zweitens, weil die Hydratisierung der getrockneten Base behindert schien. Wird nämlich die 12 Mol. Wasser enthaltende Base restlos getrocknet und dann der Wiederaufnahme von Wasser überlassen, so werden in keinem Falle alle 12 Mol. Wasser wieder aufgenommen, sondern nur 4—5 Mol. Dies findet darin seine Erklärung, daß die getrocknete Base an der Luft auch Sauerstoff aufnimmt, augenscheinlich an einer Stelle, die auch für Wasser aufnahmefähig ist, wodurch dann die Wasseraddition ein Hindernis findet.

Molekulargewicht der Base

Da die rote Base zu den roten Salzen gehört, deren Molekel verdoppelt ist gegenüber den farblosen Salzen, so liegt die Annahme nahe, daß auch sie das doppelte Molekulargewicht besitzt, wie es in der Formel $[C_{58}H_{43}O_2N_2]OH$ (V) zum Ausdruck kommt. Das Molekulargewicht direkt zu be-

stimmen, war einmal des Wassergehaltes wegen nicht leicht; dann aber auch machte es Schwierigkeit, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. Am meisten hätte wohl eine Molekulargewichtsbestimmung in Wasser interessiert. In kaltem Wasser ist die Löslichkeit aber zu gering, und in heißen Lösungsmitteln ist Zersetzung zu befürchten. In siedendem Anilin wurde z. B. ein ganz unwahrscheinlich kleines Molekulargewicht gefunden. In anderen Lösungsmitteln, wie Bromoform, löst sich die Base zwar auf, die Lösung zeigt jedoch überhaupt keine Gefrierpunktserniedrigung, so daß kolloidale Lösung angenommen werden muß. Schließlich fand sich im Diphenylamin ein für kryoskopische Bestimmung geeignetes Lösungsmittel, in dem dann auch, allerdings mit einem kleinen Fehler nach oben, ein der Formel VI entsprechendes, also doppeltes Molekulargewicht gefunden wurde. In diesem Lösungsmittel wurde aber nicht das Molekulargewicht der wasserhaltigen roten, sondern das der entwässerten blauen Base bestimmt.

Farbe und Konstitution der Base

Wie schon wiederholt bemerkt, sind ganz verdünnte Lösungen der gelbroten Base in Wasser auch bei der Durchsicht durch dickere Schichten fast farblos. Es wird angenommen, daß diese Lösungen im wesentlichen die farblose echte 1-(4-Oxyphenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumbase enthalten, entsprechend Formel Ib.

Konzentriert man die Lösung, so wird sie gelber, indem sich das Gleichgewicht zugunsten der gelbroten Base verschiebt, welch letztere bei höheren Konzentrationen allein vorhanden ist, und schließlich zur Abscheidung kommt, und zwar mit einem Gehalt von 12 Mol. Wasser, $C_{58}H_{42}O_2N_2$, 12 H_2O. In dieser Form bildet die Base leuchtend gelbrote Nadeln. Entzieht man ihr Wasser, so wird sie zwar allmählich immer dunkler rot, jedoch ist die Grundfarbe des so erhaltenen Monohydrats $C_{58}H_{42}O_2N_2$, H_2O noch deutlich gelbrot. Bei weiterem energischem Trocknen aber geht die Farbe in Blauviolett über.

Etwas anders sind die Lösungsfarben. Sowohl das Monohydrat als auch die scharf getrocknete Base lösen sich in Alkoholen (Wasser), Aceton, Glycerin, Dioxan, Nitromethan,

Nitrobenzol und anderen sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln (Diphenyläther) mit gelbroter Farbe.

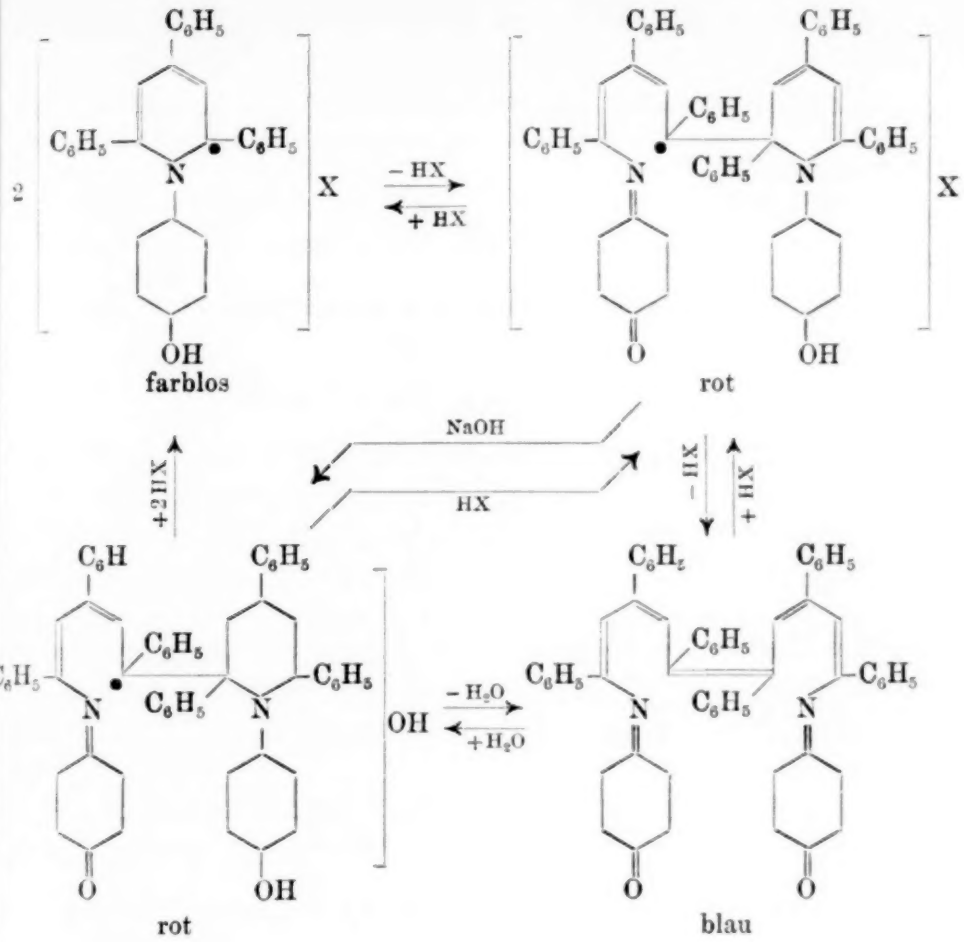
In Halogen enthaltenden Lösungsmitteln, die Addukte bilden oder HX abgeben, ist die Lösungsfarbe ebenfalls gelbrot (Bildung der gelbroten Salzreihe). In solchen, die kein Halogen abgeben, ist die Lösungsfarbe schmutzig violett bis violettblau; es wurde festgestellt, daß diese Lösungen kolloidal sind.

In Pyridin, Anilin, Piperidin, Diphenylamin und anderen N-haltigen Lösungsmitteln löst sich die Base jedoch rein blau. Auf Grund der Farbe und der Zerewitinowbestimmung wurde angenommen, daß diese Lösungen, die unter VI formulierte Anhydrobase enthalten. Diese müßte wohl sauerstoffempfindlich sein, was auch der Fall ist. Die rein blaue Pyridinlösung wird im offenen Gefäß nach kurzer Zeit violett und nach einigen Tagen braun. Dies beruht auf einer Oxydation, da in Stickstoffatmosphäre eine blaue Pyridinlösung wochenlang blau bleibt. Dies ist auch der Fall, wenn die Lösung Piperidin enthält. Piperidin entfärbt die Base also nicht.

Die Deutung der beobachteten Übergänge sei in dem folgenden Schema auf S. 13 zusammengefaßt.

Hierbei ist berücksichtigt, daß eine chinhydronartige (merichinoide) Deutung nur möglich wäre, wenn man übersieht, daß diese Verwandlungen nicht durch Oxydation oder Reduktion, sondern einfache Wasser-, Säure- (und Neutralsalz)-Aufnahme oder -Abgabe zustande kommen.

Analogiefälle sind zahlreich. Genannt seien nur die Farberscheinungen, die in der Reihe des aliphatisch substituierten Pyreniums mit Alkalien auftreten, die Bildungsweise der Chinocyanine und besonders die neuerdings mit schönem Erfolg von Fritz Kröhnke bearbeiteten Alkalieinwirkungsprodukte von Phenacylpyridiniumsalzen. Wo auch immer in solchen Salzen beweglicher Wasserstoff vorhanden ist, spaltet er sich mit Alkalien leicht als Säure ab, wobei die Abspaltung aber nicht immer intra- sondern unter Umständen auch intermolekular verlaufen kann. Die hier vorgeschlagene Formulierung dieser Reaktionsprodukte soll anderen Formulierungsmöglichkeiten nicht vorgreifen.



Beschreibung der Versuche

1,2,4,6-Tetraphenylpyridiniumperchlorat

(Formel I: R = C_6H_5, X = ClO_4)

3 g 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat[1]) werden mit 4 g frisch destilliertem Anilin übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wird mit 40—50 ccm Methanol versetzt und am Rückfluß 1 Stunde gekocht. Nachdem man einige Tropfen konz. Perchlorsäure zugesetzt hat, läßt man erkalten, wobei das farblose 1,2,4,6-Tetraphenylpyridiniumperchlorat[2]) ausfällt. Man krystallisiert

[1]) W. Dilthey, Dies. Journ. [2] 94, 65 (1916).

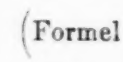
[2]) Die Ausbeuten bei dieser und den folgenden Vorschriften sind nahezu quantitativ.

aus Methanol unter Zusatz einiger Tropfen konz. Perchlorsäure (eventuell mit Tierkohle) um. Schmp. 260°.

0,0955 g Subst. (bei 160—170° getr.): 0,2506 g CO_2, 0,0405 g H_2O. — 0,1395 g Subst.: 3,5 ccm N (21°, 756 mm). — 0,1204 g Subst.: 0,0368 g AgCl.

$C_{29}H_{22}O_4NCl$	Ber. C 71,9	H 4,6	N 2,9	Cl 7,3
	Gef. „ 71,6	„ 4,7	„ 2,9	„ 7,5

1(4-Methyl-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat

(Formel I: R =  , X = ClO_4)

3 g 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat werden mit 4 g p-Toluidin $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade geschmolzen. Man löst nun die dunkelbraune Schmelze bei Wasserbadtemperatur in Methanol, kocht einmal mit Tierkohle auf, filtriert und gibt zum Filtrat einige Tropfen konz. Perchlorsäure. Beim Erkalten fällt das 1(4-Methyl-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat aus. Die Substanz wird aus Methanol mit einigen Tropfen Perchlorsäure umkrystallisiert. Schwach gelbliche Krystalle. Schmp. 243—244°.

0,1115 g Subst. (bei 160—170° getr.): 0,2967 g CO_2, 0,0507 g H_2O. — 0,1536 g Subst.: 3,75 ccm N (21°, 749 mm). — 0,349 g Subst.: 0,1002 g AgCl.

$C_{30}H_{24}O_4NCl$	Ber. C 72,3	H 4,8	N 2,8	Cl 7,1
	Gef. „ 72,5	„ 5,1	„ 2,8	„ 7,1

Einwirkung von Hydroxylamin auf 1(4-Methyl-phenyl)-2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat

(etwa Formel If + 1 H_2O)

0,5 g des 1(4-Methyl-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorates wird mit 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat, 50 ccm Äthylalkohol, 15 ccm Wasser und 15 ccm methylalkoholischem Kali (1 : 4) $1^1/_2$ Stunde am Rückfluß gekocht. Hierbei wird die anfangs gelbe Lösung farblos. Es wird abfiltriert und in der Hitze mit Wasser ausgefällt. Weiße Krystalle aus Methanol. Schmp. 163°.

Manche Präparate halten hartnäckig Alkali fest, das man durch Lösen in Benzol und Abfiltrieren entfernen kann. Man dunstet nun das Benzol auf dem Wasserbade ab und krystallisiert aus wenig Methanol um. Das Produkt ist nicht

löslich in Alkali und gibt das Ausgangsmaterial mit Säuren nicht wieder zurück.

0,1096, 0,0797 g Subst. (bei 100°, 17 mm über P_2O_5 getr.): 0,3218, 0,2354 g CO_2, 0,0616, 0,0446 g H_2O. — 0,1116 g Subst.: 6,1 ccm N (20°, 759 mm.

$C_{30}H_{28}O_2N_2$	Ber. C 80,4	H 6,2	N 6,2
	Gef. „ 80,1, 80,5	„ 6,3, 6,3	„ 6,4

1(2-Methyl-phenyl)2,4,6-triphenylpyridinium-perchlorat

(Formel I: R = X = ClO_4)

Aus 3 g 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat und 3 g frisch destilliertem o-Toluidin entsprechend dem p-Derivat dargestellt. Man krystallisiert aus Methanol, dem man einige Tropfen konz. Perchlorsäure zugesetzt hat, um und erhält weiße Krystalle vom Schmp. 254—255°.

0,1132 g Subst. (bei 160—170° getr.): 0,3010 g CO_2, 0,0518 g H_2O. — 0,1336 g Subst.: 3,2 ccm N (24°, 735 mm). — 0,3549 g Subst.: 0,1036 g AgCl.

$C_{30}H_{24}O_4NCl$	Ber. C 72,3	H 4,8	N 2,8	Cl 7,1
	Gef. „ 72,5	„ 5,1	„ 2,7	„ 7,2

1(4-Äthoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridinium-perchlorat

(Formel I: R = , X = ClO_4)

Aus 3 g 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat und 4 g p-Phenitidin erhalten und aus viel Methanol umkrystallisiert, ergaben sich rein weiße Nädelchen, vom Schmp. 274°.

0,1166 g Subst. (bei 160—170° getr.): 2,6 ccm N (22,5°, 750 mm).

$C_{31}H_{26}O_5NCl$	Ber. N 2,6	Gef. N 2,5

1(2-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridinium-perchlorat

(Formel I: R = X = ClO_4)

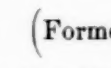
2 g 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat werden mit 2,5 g o-Anisidin 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach zwei-

maligem Umkrystallisieren aus CH_3OH, $HClO_4$ war die Substanz rein. Farblose Krystalle, Schmp. 242—243°.

0,1206 g Subst. (bei 160—170° getr.): 2,75 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{30}H_{24}O_5NCl$ Ber. N 2,7 Gef. N 2,7

1(4-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat

(Formel I: R =  , X = ClO_4)

Mit p-Anisidin erhalten. Umkrystallisiert aus Methanol-$HClO_4$ feine weiße Nädelchen vom Schmp. 243°.

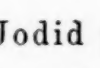
Es wird entmethyliert zum Phenolderivat

(Formel I: R =)

mit HCl oder mit HBr im Einschlußrohr, ferner mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig in der Siedehitze. Eine Entmethylierung mit HBr in der Kälte fand nicht statt.

0,1059 g Subst. (bei 160—170° getr.): 0,2720 g CO_2, 0,0458 g H_2O. — 0,1288 g Subst.: 2,95 ccm N (23°, 753 mm. — 0,2962 g Subst.: 0,0826 g AgCl. — 0,1933 g Subst.: 0,0829 g AgJ (Zeisel).

$C_{30}H_{24}O_5NCl$	Ber. C 70,1	H 4,7	N 2,7	Cl 6,9	OCH_3 6,0
	Gef. „ 70,1	„ 4,8	„ 2,6	„ 6,9	„ 5,6

Jodid (Formel I: R =  -O.CH_3, X = J)

2 g 2,4,6-Triphenylpyreniumjodid werden mit 2 g p-Anisidin $^1/_4$ Stunde in Eisessig zum Sieden erhitzt. Nach mehrmaligem Umfällen aus Methanol mit Äther erhält man gelbe Krystalle vom Schmp. 309—310°.

0,2459 g Subst.: 0,1077 g AgJ.

$C_{30}H_{24}ONJ$ Ber. J 23,5 Gef. J 23,7

Oxim aus 1(4-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat

(Formel Ie: R = -O.CH_3)

1 g 1(4-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat wird in Methanol gelöst, 5 ccm methylalkoholisches Kali (1:4) und Hydroxylaminchlorhydrat im Überschuß zugegeben und $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Die gelbe Farbe

der Lösung geht hierbei in farblos über. Aus Methanol Schmp. 145—146°. Das Oxim ist farblos, in Alkali unlöslich und gibt mit Säuren das Ausgangsperchlorat nicht wieder zurück.

33,734 mg Subst. (bei 100°, 17 mm über P_2O_5 getr.): 99,952 mg CO_2, 16,96 mg H_2O). — 0,115 g Subst.: 6,75 ccm N (20°, 753 mm)[1]).

$C_{30}H_{26}O_2N_2$	Ber. C 80,7	H 5,8	N 6,3
	Gef. „ 80,8	„ 5,6	„ 6,7

1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat

(Formel I: R = -OH, $X = ClO_4$)

1 Mol. 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat wird mit $1^1/_2$ Mol. p-Aminophenol in Methanol solange gekocht, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Dann wird mit etwas Tierkohle gekocht und zum Filtrat etwas Perchlorsäure gegeben. Hierbei fällt das 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat aus, das aus Methanol umkrystallisiert wird. Eine andere Darstellungsweise geht vom 2,4,6-Triphenylpyranol[2]) aus, das man mit der gleichen Menge p-Aminophenol $^1/_4$ Stunde in Eisessig zum Sieden erhitzt. Man gibt dann die berechnete Menge Perchlorsäure hinzu, wobei das Perchlorat auskrystallisiert. Schmp. 245°. Einige wenige Präparate zeigten die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes. Die Substanz schmilzt dann zum ersten Male bei etwa 170°, wird wieder fest und schmilzt dann bei der oben angegebenen Temperatur. Unter welchen Bedingungen die eine oder die andere Form entsteht, wurde nicht untersucht.

0,2021 g Subst. (bei 160—170° getr.): 5,3 ccm N (21°, 762 mm[3]). — 0,1696 g Subst.: 0,0492 g AgCl[4]). — 0,265 g Subst. in 17,54 g Nitrobenzol 0,345° Depression.

$C_{29}H_{22}O_5NCl$	Ber. N 2,8	Cl 7,1	M = 500
	Gef. „ 3,0	„ 7,2	M = 307

Berechnet für vollständig dissoziiertes Salz M = 250. Das Salz ist also zu etwa 23% assoziiert.

---

[1]) Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Becher.

[2]) Auf die gleiche Weise kann man auch die anderen Pyridiniumsalze herstellen.

[3]) Diese Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. W. Bergh.

[4]) Diese Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Heinrich.

Chlorid. Entweder aus voranstehend beschriebenem Perchlorat mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 160—180° 4 Stunden erhitzt, oder aus der später beschriebenen Base (V), die in Methanol mit Salzsäure bis zur Entfärbung versetzt wird. Farblose Krystalle, Schmp. 380—381°.

0,1358 g Subst.: 0,0454 g AgCl.

$C_{29}H_{22}ONCl$ Ber. Cl 8,1 Gef. Cl 8,3

Bromid. Analog dem Chlorid hergestellt. Farblose Nädelchen. Schmp. 382—383°.

0,1758 g Subst.: 0,0683 g AgBr.

$C_{29}H_{22}ONBr$ Ber. Br 16,7 Gef. Br 16,5

Perjodid. Durch Kochen des Perchlorats in Eisessig mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure oder aus der roten Base. Braune, derbe Krystalle.

0,1952 g Subst.: 0,2225 g AgJ.

$C_{29}H_{22}ONJ_5$ Ber. J 61,3 Gef. J 61,6

Einfaches Jodid. Eine Lösung des Perjodids in Alkohol wird durch SO_2 entfärbt oder aus der roten Base. Gelbliche Krystalle. Schmp. gegen 340°.

0,1252 g Subst.: 0,0564 g AgJ.

$C_{29}H_{22}ONJ$ Ber. J 24,1 Gef. J 24,3

Nitrat. Aus der in Methanol gelösten roten Base mit überschüssiger Salpetersäure, in der Hitze mit Wasser ausgefällt. Schwach gelbliche Krystalle, die bei 323—324° u. Zers. (Bad auf 200° vorgeheizt) schmelzen.

0,1625 g Subst.: 8,7 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ Ber. N 6,1 Gef. N 6,2

Das Nitrat ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Methanol, Aceton und aus heißem Wasser umkrystallisierbar.

Pikrat. Entweder aus dem Perchlorat durch Kochen mit überschüssiger Pikrinsäure, oder aus der roten Base. Gelbe Krystalle. Schmp. 214—215°.

0,147 g Subst.: 11,7 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{35}H_{24}O_8N_4$ Ber. N 8,9 Gef. N 9,1

Salze der acetylierten Base

(Formel I: R =)

Perchlorat. Wird aus voranstehendem Perchlorat oder der roten Base in Essigsäureanhydrid mit etwas Natriumacetat erhalten. Farblose Krystalle. Schmp. 288°.

31,4 mg Subst.: 79,068 mg CO_2, 13,121 mg H_2O.

$C_{31}H_{24}O_6NCl$ Ber. C 68,7 H 4,4 Gef. C 68,7 H 4,7

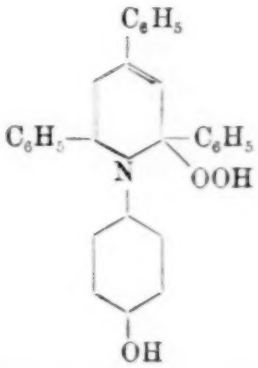
Von dem nicht acetylierten Perchlorat unterscheidet sich dieses durch Schwerlöslichkeit in Methanol und langsamere Rotfärbung mit Ammoniak.

Perjodid. Nach Acetylierung der roten Base wird mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure gefällt und aus Methanol umkrystallisiert. Rote Krystalle vom Schmp. 185°.

0,1593 g Subst.: 0,1366 g AgJ.

$C_{31}H_{24}O_2NJ_3$ Ber. J 46,3 Gef. J 46,4

1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumhydroperoxyd



1,2 g der roten Base wird mit Perhydrol versetzt, so daß ein dünner Brei entsteht. Dann wird mit Äther-Alkohol (1:1) gelöst, wozu etwa 10—15 ccm nötig sind. Nach 1-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist Entfärbung eingetreten. Man fällt mit Äther, filtriert, wäscht mit wenig Chloroform unveränderte Base weg und löst in Methanol-äther um. Farblose Krystalle vom Schmp. 201° u. Zers. Erhitzt man größere Mengen bis über den Schmelzpunkt, so nimmt die Zersetzung explosiven Charakter an.

17,1774 mg Subst. (bei 100°, 17 mm über P_2O_5 getr.): 50,4056 mg CO_2, 7,8728 mg H_2O.

$C_{29}H_{23}O_3N$ Ber. C 80,4 H 5,3 Gef. C 80,1 H 5,3

Aus methylalkoholischer Lösung fällt Perchlorsäure das 1(4-Oxy-phenyl)-2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat. Schmelzpunkt 245°.

Verhalten der Pyridiniumsalze gegen methylalkoholisches Kali (1:4)

Gibt man zu den methanolischen Lösungen der Pyridiniumsalze, die in 1-Stellung ein Phenyl- oder durch Methyl-, Methoxyl- oder Äthoxyl-substituiertes Phenyl haben, methanolisches Kali, so entstehen in der Kälte gelbe Lösungen, die in der Hitze tiefrot werden. Beim Erkalten geht die Farbe wieder zurück, um beim Erhitzen wieder zu erscheinen. Hydroxylamin entfärbt die Lösung. Gibt man zu den Pyridiniumsalzen, die in 4-Stellung des am Stickstoff befindlichen Phenyls ein Hydroxyl tragen, methanolisches Kali, so tritt bereits in der Kälte eine intensive Rotfärbung auf. In Chloroform- oder Pyridinlösung erhält man auf ganz wenig Zusatz von methanolischem Kali intensive Blaufärbung, die bei größeren Mengen nach Rot umschlägt. Auch mit Silberhydroxyd läßt sich das farblose Chlorid der Oxybase in eine in Methanol rot lösliche Substanz verwandeln, die nach Zusatz von Wasser an Chloroform die blaue Base abgibt.

Die farbige Base (Formeln V und VI)

Die Herstellung der Base muß, um zu chlorfreien Präparaten zu kommen, in kleinen Mengen zu je 1 g geschehen. 1 g des 1(4-Oxy-phenyl)2, 4, 6-triphenylpyridiniumperchlorates wird in etwa 70 ccm Methanol gelöst, 10 ccm methanolisches Kali (1:4) zugegeben und 30—45 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt. Dann wird in 200 ccm einer 10-prozent. Kali- oder Natronlauge filtriert, ohne zuerst umzurühren. Nachdem alles filtriert ist, rührt man bis die Krystallisation eingesetzt hat. Nach vollständigem Absitzen wird abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen, wobei Filtrat und Waschwasser getrennt aufzufangen sind. Ist das Filtrat noch stark rot gefärbt, so kann, da noch viel Base darin gelöst ist, der Rest mit festem Kali oder Natriumhydroxyd ausgesalzen werden.

Die Ausbeute beträgt 0,8—1 g an lufttrockner Substanz. Man kann die Base sehr gut aus Wasser umkrystallisieren. Ferner läßt sie sich aus Methanol mit Äther umfällen, wobei man zweckmäßig mit Eis–Kochsalz kühlt. Die Base krystallisiert aus Wasser in oft zentimetergroßen Krystallen, wenn man

vorsichtig abkühlt. Sie enthält 12 Mol. Krystallwasser. Diese roten Krystalle verlieren beim Trocknen über wasserentziehenden Mitteln (P_2O_5, $CaCl_2$) ihr Krystallwasser und werden dabei blauviolett. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsapparat wird die rote Base zunehmend dunkler bis tiefviolett und schmilzt bei 197—198°.

Krystallisiert man aus Methanol–Äther um, so erhält man ebenfalls einen roten krystallinen Körper, der aber Methanol enthält, das er bereits an der Luft abgibt, dabei blau-violett werdend. Die lufttrockne Substanz löst sich sehr gut in heißem Wasser, in kaltem Wasser recht wenig. 100 ccm lösen bei 18° C 0,086 g der wasserhaltigen roten Base. Die in Gegenwart von Luft vollkommen getrockneten Präparate lösen sich nicht mehr so gut. Ein Teil verharzt beim Auflösen. Die in Wasser aufgeschlämmte blaue Base nimmt ihre rote Farbe wieder an. Die wäßrige Lösung der Base reagiert alkalisch. Mit Überschuß von Säuren tritt Entfärbung ein, indem sich die bereits beschriebenen Pyridiniumsalze bilden, die auch auf diesem Wege bequem herzustellen sind. Mit Essigsäureanhydrid tritt Entfärbung ein; beim Erhitzen wird die Base zum farblosen Acetoxypyridiniumsalz acetyliert.

Mit Nitraten erhält man zunächst ein rotes Nitrat, das beim Kochen wieder in Lösung geht. Falls man einen großen Überschuß von Nitrat angewandt hat, fällt das farblose 1(4-Oxyphenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumnitrat. Die heiße wäßrige Lösung der Base wird beim Durchleiten von CO_2 weitgehend entfärbt. Beim Erkalten krystallisiert jedoch die Base wieder aus.

Versetzt man die rote Lösung der Base in Methanol mit konz. Perchlorsäure, so erhält man quantitativ das farblose 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat wieder zurück.

0,276 g der roten Base mit 12 Mol. Krystallwasser gaben in Wasser gelöst und mit Perchlorsäure versetzt 0,246 g des farblosen Ausgangsperchlorats. Ausbeute: 91%, Schmp. 244°, Schmelzpunkt des Ausgangsperchlorats 245°, Mischschmp. 245°.

0,2136 g der roten Base mit 12 Mol. Krystallwasser ergab in Methanol mit Perchlorsäure versetzt, 0,150 g Perchlorat. Aus der Mutterlauge wurden durch Fällen mit Wasser noch weitere 0,06 g gewonnen. Die Ausbeute beträgt 0,21 g = 99% d. Th.

Die Oxydation der roten Base mittels Perhydrol führt zu dem bereits beschriebenen farblosen 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumhydroperoxyd. Die getrocknete blaue Base zieht an der Luft Wasser an. Dabei wird sie rot. Läßt man mehrere Wochen an der Luft stehen, so wird diese Substanz nicht wieder blau beim Trocknen. Dies ist auf eine Oxydation zurückzuführen, die weit schneller in Lösung vor sich geht. Läßt man nämlich eine blaue Lösung der Base in Pyridin einige Tage stehen, so verschwindet allmählich die blaue Farbe und macht über violett einer schmutzig braunen Farbe Platz. Bewahrt man jedoch eine solche Lösung in einer Stickstoffatmosphäre auf, so tritt keinerlei Farbänderung auf. Erst beim Einleiten von Sauerstoff wird eine solche Lösung wieder weitgehend entfärbt. Bei der Aufarbeitung dieser Oxydationsprodukte ließen sich keine krystallinen Produkte fassen. Dasselbe Ergebnis hatte die Reduktion der roten Base mittels Zinkstaub und Natronlauge. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich die Base. Es tritt deutlich der Geruch nach Phenol auf. Die Zersetzung der Base kann dadurch geschehen, daß man die Base mehrere Stunden über den Schmelzpunkt erhitzt oder aber, indem man die Base in einer kleinen Retorte trocken destilliert. Man löst nun das Destillat in Methanol und fällt mit Wasser. Es fällt ein farbloser Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren als Triphenylpyridin identifiziert werden konnte. Schmp. 134°, Mischschmelzpunkt mit reinem Triphenylpyridin 136°. Es ist also in ganz geringer Ausbeute Triphenylpyridin neben Phenol entstanden.

Das Verhalten der blauen Base gegen Piperidin

Läßt man die blaue Lösung der Base in Piperidin mehrere Tage an der Luft stehen, so tritt eine Entfärbung ein, die auf eine Oxydation der Base zurückzuführen ist, denn eine solche mit Piperidin versetzte Pyridinlösung erleidet in Stickstoffatmosphäre auch bei mehrwöchentlichem Stehen keine Entfärbung.

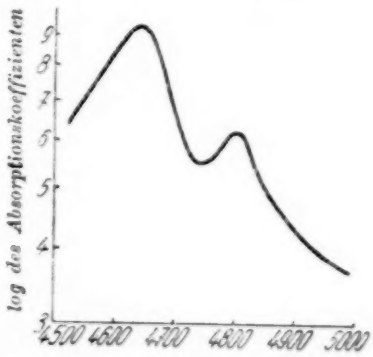
Lösungsfarben der Base. Die Base löst sich rot in sämtlichen Alkoholen, Aceton, Glycerin, Dioxan, Nitrobenzol und Wasser. Sie löst sich blau in Chloroform, Bromoform, Diphenylamin, Anilin und Pyridin. In Äthylendibromid löst

sich die Base zunächst mit blauer Farbe. Es tritt jedoch bald ein Umschlag nach rot und schließlich nach farblos ein. Besonders schnell geht dies beim Kochen. Es scheidet sich ein farbloser Körper ab, der als 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumbromid erkannt werden konnte. Schmp. 378—379°. Mischschmp. 380°.

Die Base ist unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen. Für die wäßrige Lösung gilt das Beersche Gesetz nicht. Beim Verdünnen über n/10000 erreicht man einen Punkt, wo fast vollkommene Entfärbung der Lösung eintritt. Beim Einengen der Lösung tritt wieder Gelbfärbung auf. Läßt man die gelbe Lösung einer n/5000-Base in Wasser–Methanol 14 Tage bis 3 Wochen stehen, so bemerkt man, daß die Farbe immer mehr verschwindet, bis nur noch ein kleiner gelber Stich vorhanden ist. Erhitzt man die Lösung, so tritt die Gelbfärbung wieder auf, die nach Tagen wieder verschwindet. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch beim Nitrat der roten Base.

Die Aufnahme des Absorptionsspektrums[1]) der roten Base und ihres Nitrats

Temperatur: 17,5° C, Schichtdicke: 5 cm, die später auf 1 cm umgerechnet wurde. Die Messungen wurden nach 24-stündigem Stehen der Lösungen aufgenommen in n/5000-Verdünnung in Wasser–Methanol (1:1). Die Base und das Nitrat der roten Base zeigten das gleiche Absorptionsspektrum. Auf drei Stellen nach dem Komma reduziert, ergeben beide Kurven die gleichen Werte (vgl. nebenstehende Figur[2]).



Gemessen im König Martens-Spektralphotometer

[1]) Die Messungen wurden mit Erlaubnis von Herrn Prof. Dr. H. Konen von den Herren W. Girke und J. Lanzerath im Physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Allen Herren sagen wir verbindlichen Dank.

[2]) Die Daten entnehme man der Diss. von H. Dierichs, Bonn 1934.

Zerewitinowbestimmung der blauen Base[1])

0,4042 g der im Hochvakuum getrockneten Base wurden in 10,3 g Pyridin gelöst und 5 ccm Grignardreagens, in Amylalkohol gelöst, hinzugegeben. Blindwert für 1 g Pyridin ist 1,05 ccm. Erhaltene reduzierte Gasmenge 12,6 ccm. Blindwert für Pyridin 10,8 ccm, gef. Volumen 1,6 ccm. Dies entspräche 0,02 % aktivem Wasserstoff. Aktiver Wasserstoff ist also praktisch nicht vorhanden.

a) *Wasserabgabe*

Die lufttrockne Substanz enthält noch 12 Mol. Krystallwasser. Davon gibt sie im Vakuum über P_2O_5 11 Mol. ab. Das letzte Mol. sitzt außerordentlich fest und wird erst vollständig im Toluolbad bei 2—3 mm abgegeben. Auch bei längerem Aufbewahren der wasserhaltigen roten Base an der Luft tritt bei Zimmertemperatur kein Wasserverlust auf.

0,2673, 0,454, 0,3256 g Subst. verl. i. V. (17 mm) über P_2O_5 0,0501, 0,0867, 0,0620 g.

$C_{58}H_{42}O_2N_2 + 12\,H_2O$ Ber. für 11 H_2O 19,54
Gef. „ 18,75, 19,10, 19,04

1. 0,2673 g Subst. verl. im Benzolbad bei 2—3 mm über P_2O_5 0,0539 g, weiter im Toluolbad (1.) 0,0561 g.

Ein weiteres Erhitzen im Xylolbad und Anisolbad im Hochvakuum hatte keine weitere Gewichtsabnahme zur Folge.

2. 0,1392 g Subst. Toluolbad 2—3 mm P_2O_5 verl. 0,0287 g.
3. 0,3908 g Subst. Xylolbad 2—3 mm P_2O_5 verl. 0,0829 g.
4. 0,3397 g Subst. Anisolbad 0,0712 g.
5. 0,4385 g Subst., die 4 Wochen an der Luft gestanden hatte, verlor im Anisolbad (2—3 mm) 0,0936 g.

($C_{58}H_{42}O_2N_2 + 12\,H_2O$) Ber. für 12 H_2O 21,31
Gef. H_2O 1. 21,0 2. 20,6 3. 21,2 4. 21,0 5. 21,35

Die wasserhaltige Substanz ist empfindlich gegen Temperaturerhöhung und verliert hierbei sehr leicht Krystallwasser.

Die aus Methanol–Äther umkrystallisierten Produkte enthalten noch 2 Mol. Krystallwasser. Die Substanz wurde bis zur Gewichtskonstanz über P_2O_5 ohne Vakuum getrocknet und dann im Hochvakuum erhitzt.

---

[1]) Für die Ausführung dieser Bestimmung sagen wir Herrn Dr. Hammann herzlichen Dank.

0,1459 g Subst. verl. im Xylolbad 2—3 mm P_2O_5 0,0061 g.
0,036 g „ „ „ Anisolbad 2—3 mm „ 0,0015 g.
0,1887 g „ „ „ „ 2—3 mm „ 0,0087 g.

$(C_{58}H_{42}O_2N_2 + 2H_2O)$ Ber. für $2H_2O$: H_2O 4,3
Gef. „ 4,2, 4,3, 4,6

b) *Wasseraufnahme*

Die getrocknete Base zieht an der Luft begierig Wasser wieder an, so daß bei der Analyse und anderen quantitativen Bestimmungen es unbedingt erforderlich ist, in luftdicht schließenden Gefäßen die Wägungen vorzunehmen. Nach einer Überschlagsbestimmung[1]) wird die erste Molekel Wasser bereits im Laufe einer Stunde, die zweite im Laufe von drei weiteren Stunden, die dritte im Laufe von weiteren 7 Stunden und die vierte im Laufe von weiteren 12 Stunden aufgenommen. Nach der Aufnahme von 4 Krystallwassermolekeln trat eine kurze Gewichtskonstanz ein. Von hier ab ist nur noch eine geringe Zunahme zu verzeichnen, die im Verhältnis außerordentlich langsam verläuft. Im Höchstfalle nimmt die Substanz 10,18% ihres Gewichtes zu. Von da ab beginnt wieder eine Abnahme des Gewichtes, die nach mehreren Monaten eine Gewichtskonstanz erreichte, die 3 Tage lang bestehen blieb. Die Gewichtsabnahme ist auf eine Oxydation zurückzuführen, die eine Krystallwasserabgabe zur Folge hat. Bei der Wasseraufnahme wird die Substanz rot. Hat die Substanz mehrere Monate an der Luft gestanden, so wird sie beim Erhitzen nicht wieder blau-violett, da sie durch Sauerstoffaufnahme verändert wurde.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung[2])

Lösungsmittel: Diphenylamin; Lösungsfarbe: blau.

0,1900 g Subst. im Anisolbad (bei 2—3 mm) getrocknet gaben in 14,35 g Diphenylamin 0,133° Depression.

Lösungsmittel: Nitrobenzol; Lösungsfarbe: rot.

0,2116 g Subst. im Anisolbad (bei 2—3 mm) getrocknet, haben in 24,06 g Nitrobenzol 0,069° Depression.

$C_{58}H_{42}O_2N_2$ Ber. 800 Gef. 856, 892

[1]) Die Daten entnehme man der Diss. von H. Dierichs, Bonn 1934.
[2]) Durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung ließ sich kein einwandfreies Ergebnis erzielen.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Bromoform ergab keine Depression. Beim Abkühlen wird die blaue Lösung schmutzig violett. Es handelt sich hier um eine kolloidale Lösung, die auch beim Filtrieren keinen Rückstand hinterließ.

Die Titration der Base. Die gelbe wäßrige Lösung der Base wird auf Zusatz von Säuren farblos. Der Umschlag ist in wäßriger Lösung sehr gut zu erkennen. Die Base wurde aus H_2O umkrystallisiert und nach dem Trocknen auf einer Tonplatte an der Luft in wäßriger Lösung titriert. Die zur Titration verwandte Base enthielt noch 12 Mol. Wasser.

0,1630, 0,3227 g Subst. verbrauchen bis zur Farblosigkeit 3,3 ccm, 6,3 n/10-HCl.

$C_{58}H_{42}O_2N_2 + 12\,H_2O$ Ber. 2,00 Mol. Gef. 2,06, 1,97 Mol.

Gehaltsbestimmung der Base durch Titration

100 ccm einer gesättigten wäßrigen Lösung der Base verbrauchten 1,7 ccm n/10-HCl; 50 ccm: 0,85 ccm n/10-HCl. Daraus berechnet sich die Löslichkeit der wasserhaltigen Base in Wasser von 18° C zu 0,086%.

Analysen der blauen Base, die in Stickstoffatmosphäre bei 2—3 mm getrocknet wurde:

Der verwandte Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, zur Entfernung von Sauerstoff über glühende Kupferspiralen geleitet und dann mittels konz. Schwefelsäure und Durchleiten durch einen Trockenturm von der Feuchtigkeit befreit. Die Trockenpistole wurde erst mit diesem sorgfältig gereinigten Stickstoff gefüllt, dann evakuiert, und nun erst durch Anisol auf 150° gebracht. Nach 1-stündigem Trocknen ließ man die Substanz in Stickstoffatmosphäre erkalten.

Die Wasserabnahme.

0,165, 0,1863 g verloren 0,0348, 0,039 g H_2O.

$C_{58}H_{42}O_2N_2 + 12\,H_2O$ Ber. H_2O 21,3 Gef. H_2O 21,1, 20,93

0,1302, 0,1465 g Subst.: 0,4138, 0,4654 g CO_2, 0,0558, 0,0674 g H_2O. — 0,2431 g Subst.: 6,8 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{58}H_{42}O_2N_2$	Ber. C 87,18	H 5,26	N 3,51
	Gef. „ 86,71, 86,67	„ 4,8, 5,15	„ 3,24

Zum Vergleich seien zwei Analysen mitgeteilt von violetten Substanzen, die beim Entwässern stark mit Luft in Berührung kamen.

0,1379 g Subst.: 0,4334 g CO_2, 0,0629 g H_2O. — 4,677 mg Subst. im Hochvakuum bei 150° getrocknet: 0,020 mg Asche, 14,530 mg CO_2, 2,240 mg H_2O[1]).

$C_{58}H_{42}O_2N_2 + O$	Ber. C 85,47	H 5,16	
	Gef. „ 85,72, 85,07	„ 5,11, 5,38	

Analyse der roten lufttrocknen Base[2]):

0,1208 g Subst.: 0,3031 g CO_2, 0,0707 g H_2O. — 0,03518 g Subst.: 0,843 ccm N (21°, 752 mm)[3]).

$C_{58}H_{42}O_2N_2 + 12H_2O$	Ber. C 68,61	H 6,55	N 2,7
	Gef. „ 68,43	„ 6,55	„ 2,8

Die rote Salzreihe

Das Perchlorat der roten Base (Formel IV)

1 g des 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorats wird in etwa 20 ccm Methanol gelöst, 5 ccm methanolisches Kali (1:4) zugegeben und dann 5 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt. Bei Zusatz des Alkalis wird die schwach gelb gefärbte Lösung dunkelrot. Dann gibt man langsam unter stetem Umrühren 100 ccm 10-prozent. Kali- oder Natronlauge hinzu. Der seidenglänzende etwas klebrige Niederschlag wird am nächsten Tage möglichst trocken abgesaugt und langsam auf 70—80° erwärmt. Bei dieser Behandlung geht der krystalline Körper in Flocken über, die aus Methanol umkrystallisiert werden. Schmp. 225°.

Bei weitem leichter läßt sich das Perchlorat auf folgendem Wege herstellen: Man löst das 1(4-Oxyphenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat in Methanol und gibt 1 Mol. rote Base hinzu. Beim Erkalten fällt das Perchlorat in roten feinen Nädelchen aus.

Es gaben:

2 Mol. farbloses Perchlorat mit 1 Mol. Base (0,6 : 0,3 g) 0,55 g rotes Perchlorat, Schmp. 224—226°.

1 Mol. farbloses Perchlorat mit 1 Mol. Base (je 0,45 g) 0,55 g rotes Perchlorat, Schmp. 225°.

1 Mol. farbloses Perchlorat mit 2 Mol. Base (0,4 : 0,6 g) 0,45 g rotes Perchlorat, Schmp. 223°.

---

[1]) Analyse von Dr. ing. Schoeller, Berlin.

[2]) Diese Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. A. Schäfer.

[3]) Diese Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. G. Maßen.

Diesen Versuchen, die alle unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, kann man entnehmen, daß für die Ausbeute an rotem Perchlorat die angewandten Mengen beider Komponenten in gleichem Maße bestimmend sind.

Versetzt man die rote methanolische Lösung des Perchlorats mit überschüssiger Perchlorsäure, so tritt Entfärbung ein und das 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat fällt aus. Schmp. 245°. Das Perchlorat der roten Base krystallisiert in hellroten Nädelchen, die beim Trocknen über P_2O_5 oder $CaCl_2$ oder beim Erhitzen unter Abgabe ihrer 1,5 Mol. Krystallwasser dunkelrot werden.

0,1985 g Subst. verl. über P_2O_5 i. V. 0,0064 g. — 0,3388, 0,1726 g Subst. verl. bei 130° 0,0108, 0,0058 g.

$C_{58}H_{43}O_6N_2Cl + 1{,}5\,H_2O$ Ber. H_2O 2,92 Gef. H_2O 3,22, 3,2, 3,4

Das Perchlorat nimmt beim Stehen an der Luft sein gesamtes Wasser wieder auf.

0,1921 g Subst. nehmen an Luft an: 0,0061 g.

$C_{58}H_{43}O_6N_2Cl + 1{,}5\,H_2O$ Ber. H_2O 3,00 Gef. H_2O 3,17

0,1072, 0,1038 g Subst. (über P_2O_5 i. V. konst. getr.): 0,3051, 0,2942 g CO_2, 0,047, 0,0446 g H_2O. — 4,423 mg Subst.: 0,128 ccm N (20°, 758 mm)[1]. — 0,1966, 0,1235, 0,1883 g Subst.: 0,0298, 0,0218, 0,0329 g AgCl.

$C_{58}H_{43}O_6N_2Cl$

Ber.	C 77,5	H 4,8	N 3,1	Cl 3,95
Gef.	„ 77,6, 77,3	„ 4,9, 4,8	„ 3,3	„ 3,77, 4,2, 4,3

Die Titration des Perchlorats

Versetzt man die rote methylalkoholische Lösung des Perchlorats mit überschüssiger Säure, so tritt fast vollkommene Entfärbung ein. Es wurde auf ganz schwach gelb titriert, so daß ein Tropfen Säure keine Farbaufhellung mehr bewirkt. Der Umschlag ist sehr gut zu erkennen.

0,2165, 0,2142 g der getrockneten Subst. verbrauchten: 2,3, 2,4 ccm n/10-HCl.

$C_{58}H_{43}O_6N_2Cl$ Ber. 1,0 Mol. Gef. 0,96, 1,01 Mol.

---

[1]) Diese Analyse verdanken wir Herrn Dr. K. Schneider.

Molekulargewichtsbestimmung
Gefrierpunktserniedrigung

0,1540, 0,1960 g Subst. (bei 120° getr.) gaben in 19,1, 17,1 g Nitrobenzol 0,095, 0,135° Depression.

$C_{58}H_{43}O_6N_2Cl$ Ber. M = 899 Gef. M = 598, 600

Man fand also 66% des berechneten Molekulargewichtes.

Die Reduktion des Perchlorats wie auch der roten Base kann man erreichen, indem man die Substanzen in Pyridin auflöst und in der Siedehitze Zinkstaub solange zugibt, bis die rote Lösung hellgelb geworden ist. Es gelang jedoch nicht, krystalline Reduktionsprodukte zu fassen.

Pikrat (Formel IV: $C_6H_2N_3O_7$ statt ClO_4)

0,5 g der Base werden nach dem Trocknen über P_2O_5 in Methanol gelöst und mit 10 ccm einer 10-prozent. Pikrinsäurelösung versetzt. Hierbei darf kein Niederschlag entstehen, sonst ist derselbe mit Methanol wieder in Lösung zu bringen. Man versetzt nun die siedende Lösung solange mit Wasser, bis der Niederschlag in der Hitze eben wieder in Lösung geht und kocht die klare (evtl. filtrierte) Lösung einige Zeit weiter, bis das Pikrat in roten Nädelchen ausfällt. Schmp. 240°. Es enthält 1 Mol. Wasser, das es bei 110° unter Dunklerwerden abgibt.

0,1268 g Subst.: 7,4 ccm N (22°, 750 mm korr.).

$C_{64}H_{45}O_9N_5 + 1H_2O$ Ber. N 6,7 Gef. N 6,7

Arbeitet man in der Kälte und fällt mit Wasser aus, so erhält man das gelbe 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumpikrat. Dasselbe erhält man auch mit einem Überschuß von Pikrinsäure.

Nitrat (Formel IV: NO_3 statt ClO_4)

Man versetzt 0,3 g der Base in Methanol gelöst solange tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure, daß gerade noch ein roter Ton der Lösung erhalten bleibt. Nun gibt man weitere 0,3 g der Base hinzu, erwärmt und versetzt nach dem Filtrieren mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, kocht noch einige Zeit weiter und läßt erkalten, wobei das Nitrat in roten Nädelchen auskrystallisiert. Das Nitrat ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Methanol und Aceton. Um-

krystallisierbar aus Wasser. Das Nitrat enthält 3 Mol. Krystallwasser, das es beim Erhitzen auf 120—130° abgibt und dabei dunkelrot wird. Schmp. 222—223° (Bad auf 200° vorgeheizt). Die Aufnahme des Absorptionsspektrums in n/5000-Verdünnung ergab das gleiche Spektrum wie das der Base in gleicher Konzentration und Verdünnung. Läßt man die n/5000-Lösung des Nitrats 3 Wochen stehen, so tritt eine Farbaufhellung ein, so daß nur noch ein ganz geringer gelber Ton bestehen bleibt. Die Farbe tritt beim Erwärmen wieder auf.

Wasserbestimmung:

0,2164 g Subst. verl. bei 120—130° 0,0132 g.

$C_{58}H_{43}O_5N_3 + 3H_2O$ Ber. H_2O 5,8 Gef. H_2O 6,1

0,2016 g Subst. (bei 120—130° getr.): 8,1 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{58}H_{43}O_5N_3$ Ber. N 4,8 Gef. N 4,7

Chlorid (Formel IV: Cl statt ClO_4)

Man versetzt die Lösung von 0,2 g Base in Methanol tropfenweise mit verdünnter HCl, bis noch ein roter Ton der Lösung bestehen bleibt. Dann gibt man die gleiche Menge Base hinzu, versetzt mit Wasser, kocht nach dem Filtrieren noch einige Zeit und läßt erkalten, wobei das Chlorid in feinen Nädelchen auskrystallisiert. Das Chlorid enthält 3,5 Mol. Krystallwasser, die es beim Erhitzen abgibt und dabei dunkelrot wird. Schmp. 214—215° (Bad auf 190° vorgeheizt).

Wasserbestimmung:

0,2482 g Subst. verl. bei 120—140° 0,0178 g.

$C_{58}H_{43}O_2N_2Cl + 3{,}5H_2O$ Ber. H_2O 7,0 Gef. H_2O 7,2

0,204 g Subst. (bei 120° getr.): 0,0352 g AgCl.

$C_{58}H_{43}O_2N_2Cl$ Ber. Cl 4,2 Gef. Cl 4,3

Das Bromid der roten Base (Formel IV: Br statt ClO_4)

Das 1 (4-Oxy-phenyl) 2,4,6-triphenylpyridiniumbromid wird in Methanol mit etwas mehr als der berechneten Menge der Base versetzt und zum Sieden erhitzt. Man filtriert ab, versetzt mit der 5—6-fachen Menge Wasser und läßt auskrystallisieren, wobei man hellrote Krystalle erhält. Das Bromid enthält 4 Mol. Krystallwasser, die es beim Erhitzen abgibt und dabei dunkelrot wird. Schmp. 225—228°.

Wasserbestimmung:

0,2078 g Subst. verl. bei 120—130° 0,0154 g H_2O.

$C_{58}H_{43}O_2N_2Br + 4H_2O$ Ber. H_2O 7,6 Gef. H_2O 7,4

0,1188 g Subst. (bei 120—130° getr.): 0,0246 g AgBr.

$C_{58}H_{43}O_2N_2Br$ Ber. Br. 9,1 Gef. Br 8,8

Das Jodid der roten Base (Formel IV: J statt ClO_4)

Man löst das 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumjodid mit überschüssiger Base in Methanol und fällt nach dem Abfiltrieren mit Wasser hellrote Nadeln, die beim Trocknen 3,5 Mol. Wasser verlieren und dabei dunkelrot werden. Schmelzpunkt 229°.

Wasserbestimmung:

0 0859, 0,152 g Subst. verl. bei 100—110° 0,0054, 0,0098 g H_2O.

$C_{58}H_{43}O_2N_2J + 3{,}5\,H_2O$ Ber. H_2O 6,4 Gef. H_2O 6,3, 6,4

0,1328 g Subst. bei 120—130° getr.: 0,0347 g AgJ.

$C_{58}H_{43}O_2N_2J$ Ber. J 13,7 Gef. J 14,1

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XIV. Mitteilung:

Die Reaktionskinetik der Sulfurierung mittels Oleum und die Eigenschaften verschieden konzentrierter, rauchender Schwefelsäuren

Von **Karl Lauer** und **Ryohei Oda**

Mit 4 Figuren

(Eingegangen am 8. Juli 1935)

In Fortführung unserer Versuche, die Reaktionskinetik der Sulfurierung des Anthrachinons zu studieren, um auf diese Weise unter Umständen einen tieferen Einblick in die Substitution aromatischer Verbindungen zu gewinnen, haben wir die Sulfurierung des Anthrachinons mittels rauchender Schwefelsäure untersucht.

In der X. Mitteilung dieser Reihe[1]) wurden die Ergebnisse unserer Versuche mit wasserhaltiger Schwefelsäure mitgeteilt. Bei dieser Gelegenheit war auch der Beweis geführt worden dafür, daß bei der Sulfurierung mit wasserhaltiger Schwefelsäure bei höherer Temperatur zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen, und zwar die Sulfurierung durch Schwefelsäure und die durch Schwefeltrioxyd.

Es bestand nun die Möglichkeit, durch Fortführen dieser Versuche mit rauchender Schwefelsäure zu einem Punkt zu gelangen, an dem nur noch das schneller reagierende Schwefeltrioxyd sulfurierend wirkt und somit die reaktionskinetischen Daten dieser Reaktion eindeutig festzulegen. Wenn es dann

[1]) Dies. Journ. [2] **142**, 258 (1935).

gelang auch für die Sulfurierung mittels Schwefelsäure diese Daten zu bestimmen, dann konnte die absolute Differenz der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten der Sulfurierungen Schwefelsäure–Schwefeltrioxyd festgestellt werden. Diese Differenz aber entspräche in allen Fällen den Unterschieden der beiden Sulfurierungsreaktionen, gleichgültig welcher aromatische Reaktionspartner zur Verwendung kommt, vorausgesetzt nur, daß keine sterische Hinderung auftritt. Für das Anthrachinon selbst ist eine sterische Hinderung in der β-Stellung nicht anzunehmen.

Unsere Versuche führten zu gänzlich unerwarteten Ergebnissen. Die Sulfurierung mittels verschieden konzentrierten Oleums verläuft höchst eigenartig. Trägt man nämlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schwefelsäure gegen 1/T auf, dann ergibt sich eine Gerade, deren Neigungswinkel mit der Abscissenachse die Berechnung der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten gestattet. Wir erwarteten nun, daß bei Verwendung von rauchender Schwefelsäure dieser Neigungswinkel mit steigender Konzentration der Säure immer kleiner werden würde, um schließlich von einer bestimmten Konzentration an konstant zu werden. An diesem Punkte mußte dann die Sulfurierung ausschließlich durch Schwefeltrioxyd erfolgen, die aus diesen Werten berechnete Aktivierungswärme und Aktionskonstante waren die der Schwefeltrioxyd-Sulfurierung des Anthrachinons. Hierbei war es nicht notwendig, daß auch Geschwindigkeitskonstanten gleich und konstant wurden, denn die Konzentration des Oleums mußte Einfluß auf den Ablauf der Reaktion haben. Die Temperaturkoeffizienten aber mußten konstant werden.

Die Versuche wurden in der in der X. Mitteilung beschriebenen Weise ausgeführt. In Tab. 1 ist eine Versuchsreihe wiedergegeben. Jeder Wert ist ein Mittelwert aus 3 Bestimmungen. Um Raum zu sparen wird davon abgesehen, jeden einzelnen Wert der Messungen wiederzugeben. Wir geben in Tab. 2 nur die Zusammenstellung der gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Für die Berechnung ergaben sich gewisse grundsätzliche Schwierigkeiten. Es taucht die Frage auf, ob das anwesende Schwefelsäure-Monohydrat ebenfalls sulfurierend wirkt oder ob

das Schwefeltrioxyd so viel reaktionsfähiger ist, daß man die Wirkung der Schwefelsäure vernachlässigen kann. In beiden Fällen wird man aus den Versuchsdaten eine Konstante erhalten, da ja das Verhältnis Schwefelsäure: Schwefeltrioxyd für jede Versuchsreihe konstant bleibt. Eine Entscheidung dieser Frage ist daher nur schwer möglich.

Tabelle 1

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten (pseudo-monomolekular) aus den Mittelwerten von drei Versuchsreihen. Oleum: 1,28-prozentig, 1 Mol-Anthrachinon : 1 Mol-Schwefeltrioxyd. Temp. 140°. Ansatz: 1 g Anthrachinon in 16,6 ccm Oleum

$t_{min.}$	$C_{Anthrachinon}$	$K \cdot 10^6$
0	0,2900	—
10	0,2854	1590
20	0,2806	1575
30	0,2749	1751
40	0,2713	1688
50	0,2641	1884
60	0,2529	1696

$K_{140} \cdot 10^6 = 1696$

Tabelle 2

Pseudo-monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten $K \cdot 10^6$

Säure	130°	140°	150°	160°	180°
Monohydrat	479	1210	2510	4943	16710
1,28 % SO_3	854	1696	3340		
3,2 % „	(1380)	(2890)	5913	11020	39800
5,0 % „	40,1	91,5	213		
8,5 % „	804	1593	3851		
19,9 % „	2542	5062	9350		

Die Sulfurierung mittels Schwefelsäure verläuft nach der allgemeinen Gleichung:

$$R \cdot H + H_2SO_4 = R \cdot SO_3H + H_2O$$

Es entsteht danach auf jedes Mol verbrauchter Schwefelsäure ein Mol Wasser, das sich mit Schwefelsäuretrioxyd wieder zu Schwefelsäure umsetzt. Die Konzentration der Schwefelsäure bleibt also während der ganzen Dauer des Versuches konstant, da wir in allen Fällen mit der theoretischen Menge Schwefeltrioxyd gearbeitet haben.

Eine weitere Schwierigkeit tritt dadurch auf, daß man bei Verwendung äquimolekularer Mengen Schwefeltrioxyd, aber verschieden konzentrierter, rauchender Schwefelsäuren sehr stark schwankende Volumina und große Unterschiede in der Menge der Schwefelsäure hat. In Tab. 3 sind diese Verhältnisse wiedergegeben.

Tabelle 3

C = Konz. d. Anthrach. Mol/Lit. V = Volumen für 1 g Anthrachinon.
MV = Molares Verhältnis Schwefelsäure : Anthrachinon : Schwefeltrioxyd

% des Oleums	V in ccm	C	MV
Monohydrat	10,0	0,4808	39 : 1 : 0
1,28	16,6	0,2900	51 : 1 : 1
3,2	6,85	0,7024	25 : 1 : 1
5,0	4,2	0,1550	13 : 1 : 1
8,5	2,4	1,4793	7,6 : 1 : 1
19,9	1,1	3,0048	3,2 : 1 : 1

Es schien daher vor allem nötig festzustellen, welchen Einfluß die Menge Schwefelsäure, also das Volumen der Lösung und damit die Konzentration des Anthrachinons in der Lösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. In Tab. 4 sind diese Versuche zusammengefaßt, man erkennt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in weitem Bereich unverändert bleibt.

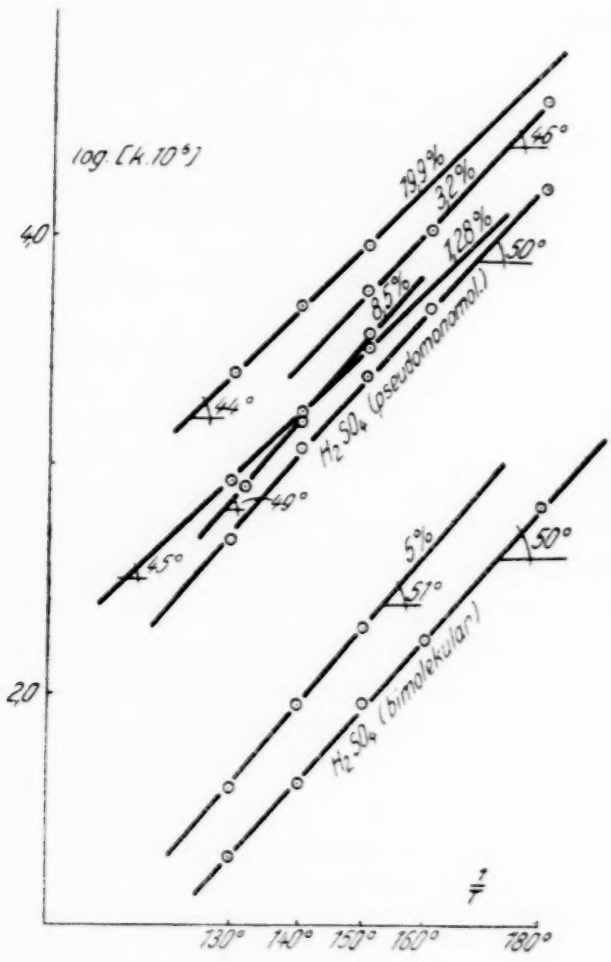
Tabelle 4

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten $K \cdot 10^6$ mit verschiedenen Mengen Monohydrat bei 150°

Molares Verhältnis Anthrach. : Schwefels.	9,4	24,6	32,4	39,0
$K \cdot 10^6$	2498	2510	2490	2510

Wir konnten uns daher entschließen, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als pseudo-monomolekulare Konstanten aus der Konzentrationsänderung des Anthrachinons zu berechnen. Dies hat auch den Vorteil, daß wir Konstanten erhielten, die mit den seinerzeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure verglichen werden konnten.

Die in Tab. 2 und in Fig. 1 wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten für verschieden konz. rauchende Schwefelsäuren zeigen nun einen Verlauf, der bei etwa 5–10-prozent. Oleum auf anormale Verhältnisse schließen läßt. Unsere Versuche mit



Konz. d. Säure	Neigungswinkel
Monohydrat	50°
1,28 % SO_3	45
3,20	46
5,00	51
8,50	49
19,90	44

Fig. 1

5-prozent. Oleum und 8,5-prozent. Oleum führten zu Reaktionsgeschwindigkonstanten, die unter der des Schwefelsäure–Monohydrates bei den Versuchstemperaturen liegen. Wir fanden demnach nicht den stetigen Abfall des Neigungswinkels in Fig. 1, den wir erwarteten, sondern eine Abnahme, dann einen Anstieg und schließlich wieder eine Abnahme. Die Neigungswinkel bei den Versuchen mit 5- und 8,5-prozent. Oleum sind abnorm hoch.

Berechnet man aus den Neigungswinkeln in der in der X. Mitteilung beschriebenen Weise die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten der Reaktionen bei den betreffenden Konzentrationen, dann erkennt man, daß nicht etwa die Veränderung der Konzentration des Anthrachinons für die anor-

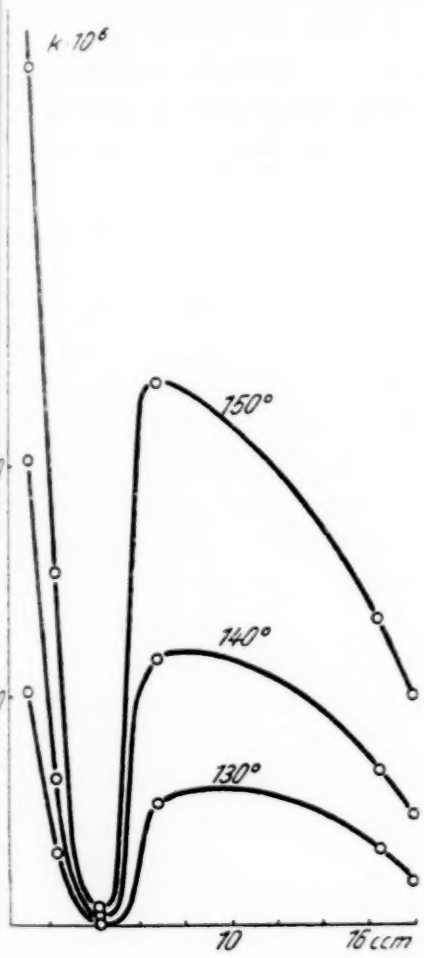


Fig. 2
Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Volumen, in dem 1 g Anthrachinon gelöst ist

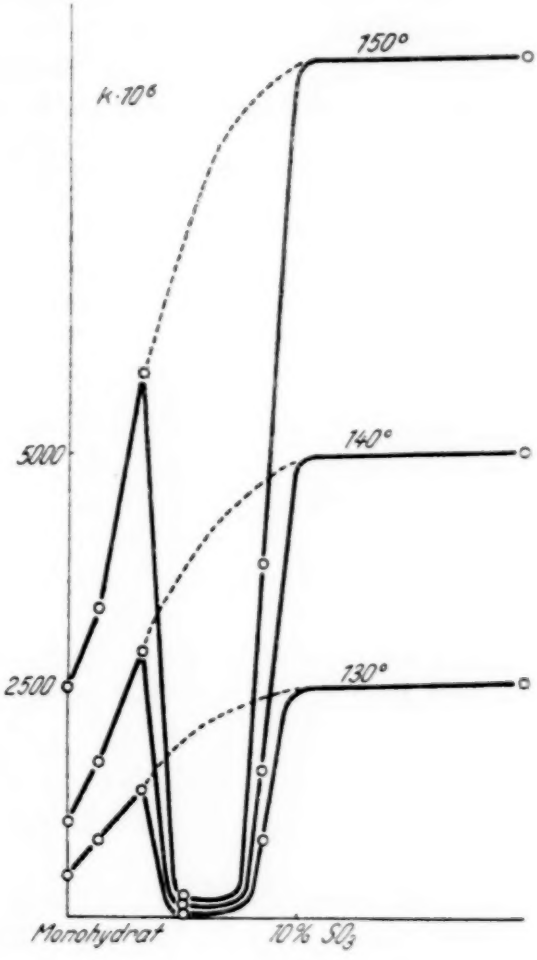


Fig. 3
Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration des Oleums

malen Ergebnisse verantwortlich ist, wie es ja auch nach den Versuchen mit 19,9-prozent. Oleum unwahrscheinlich ist.

In Fig. 2 wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vom Volumen, in Fig. 3 von der Konzentration des Oleums graphisch dargestellt. Man erkennt, daß das Vo-

lumen keinen Einfluß erkennen läßt, wie es auch schon aus den in Tab. 4 zusammengestellten Versuchen zu erwarten ist.

Die Betrachtung der Fig. 3 läßt aber erkennen, daß der Verlauf der Kurven für verschiedene Temperaturen dem theoretisch erwarteten (punktierter Teil) Verlauf entspricht, daß aber zwischen 3—10-prozent. Oleum anormale Verhältnisse vorliegen.

Tabelle 5

Aktivierungswärmen q in cal. und Aktionskonstanten $\alpha \cdot 10^{-10}$ berechnet aus dem tang. Q der Fig. 1

Säure	Q	q	$\alpha \cdot 10^{-10}$
Monohydrat	50°	27500	1,0
1,28% SO_3	45	23100	0,28
3,2 % „	46	23900	1,0
5,0 % „	51	28500	8,0
8,5 % „	49	26600	14,0
19,9 % „	44	22000	0,16

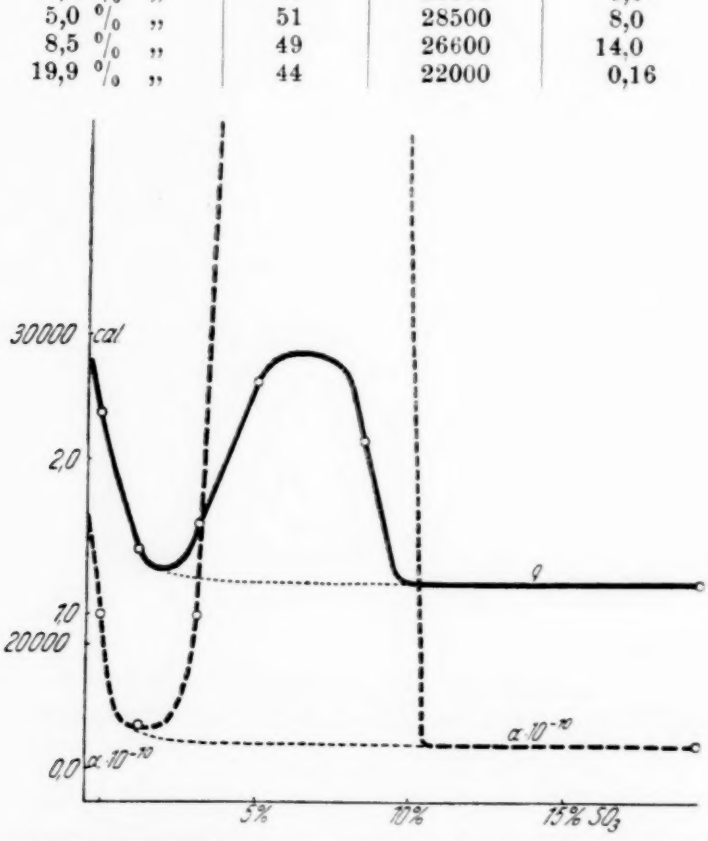


Fig. 4. Aktivierungswärmen: q in cal. Aktionskonstanten: $\alpha . 10^{-10}$

In Tab. 5 und Fig. 4 sind schließlich die aus den Neigungswinkeln der Fig. 1 berechneten Aktivierungswärmen und Aktions-

konstanten zusammengestellt. Vor allem aus der Figur erkennt man die Zusammenhänge und ist in der Lage, die vorliegenden Tatsachen in guten Einklang zu bringen. Man sieht, daß die Aktivierungswärmen im Teil der anormalen Sulfurierung ungefähr wieder auf die Höhe der Aktivierungswärmen von 99—100-prozent. Schwefelsäure ansteigen, woraus geschlossen werden muß, daß dort wieder Schwefelsäure etwa dieser Konzentration wirksam ist. Die Ursache für den langsamen Verlauf der Sulfurierung mit etwa 3—10-prozent. Oleum ist vor allem im starken Anstieg der Aktionskonstante zu suchen.

Dies bedeutet aber, daß im Oleum dieser Konzentration das Schwefeltrioxyd nicht in freier Form anwesend ist, sondern vielleicht als Pyroschwefelsäure, die nur schwer sulfurierend wirkt. Noch wahrscheinlicher scheint es uns, daß das Schwefeltrioxyd in dimerer Form vorliegt, da das schwache Oleum von etwa 1—2% Schwefeltrioxyd übereinstimmende Daten der Sulfurierung mit 19,9-prozent. Oleum zeigt, infolge der geringen Schwefeltrioxyd-Konzentration ist die Dimerisation erst gering. Bei den hohen Konzentrationen ist dann das Dimerisationsgleichgewicht wieder überschritten.

Als bisheriges Ergebnis unserer Versuche kann man zusammenfassen:

1. Die Sulfurierung mit wasserhaltiger Schwefelsäure verläuft als Nebeneinander zweier Reaktionen, der Sulfurierung durch Schwefelsäure und der mit Schwefeltrioxyd. Beweisend für die Vorstellung sind die Daten der X. Mitteilung und der erwartete Verlauf (punktiert) der Kurven in den Figg. 3 und 4 dieser Arbeit.

2. Die Sulfurierung des Anthrachinons mit Schwefelsäure hat die Kennzeichen: etwa 40000 cal Aktivierungswärme, etwa $300—1000 . 10^{10}$ als Aktionskonstante.

3. Die Kennzeichen der Sulfurierung des Anthrachinons mittels Schwefeltrioxyd sind: 22000 cal Aktivierungswärme und eine Aktionskonstante von etwa $0{,}1 . 10^{10}$.

4. Die Aktivierungswärme der Schwefelsäure-Sulfurierung ist etwa doppelt so groß wie die der Schwefeltrioxyd-Sulfurierung, die Aktionskonstante etwa 1000—10000 mal größer.

5. Oleum mit etwa 3—10% Schwefeltrioxyd enthält das Schwefeltrioxyd in besonderer, reaktionsträger Form. Dafür

sprechen außer unseren Versuchen die anormalen Schmelzpunkte und die anormalen Werte des elektrischen Widerstandes, die für Oleum dieser Konzentrationen gefunden worden sind. Damit wird auch verständlich, daß seinerzeit beobachtet worden ist, daß die Sulfurierung des Anthrachinons bei etwa 140° bei einer Konzentration des Oleums von 2—3% zum Stillstand kommt[1]).

Wir hoffen, daß es uns nun gelingen wird, gleiche Versuche an anderen, aromatischen Verbindungen anzustellen und damit festzustellen, ob sich das Verhältnis der Kennziffern der beiden Sulfurierungen konstant erweist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **130**, 200 (1931).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena

Neue Abkömmlinge des Dihydro-divanillins und Erfahrungen über die katalytische Reduktion von Nitrostyrolen

Von **Kurt Maurer** und **Bruno Schiedt**

(Eingegangen am 12. September 1935)

Zur Darstellung der wichtigen Phenyläthylamine sind in den letzten Jahren teils neue Wege beschritten — teils ältere Methoden erheblich verbessert worden, so daß fast alle mit Oxy-, Methoxy- und Dioxymethylengruppen substituierten Phenyläthylamine bekannt sind[1]). Für synthetische Versuche in der Apomorphinreihe schienen uns im Benzolring phenylierte Phenyläthylamine von Interesse zu sein, die unseres Wissens bisher unbekannt sind.

Von den verschiedenen möglichen Ausgangsmaterialien wählten wir zunächst das Dehydro-divanillin aus, das von Tiemann[2]) entdeckt und von Elbs[3]) näher untersucht worden ist. Es entsteht nach Elbs in guter Ausbeute bei der Oxydation von Vanillin mit Natriumpersulfat, ist allerdings nach unseren Erfahrungen stets stark verunreinigt, löst sich in Alkali mit tiefbrauner Farbe und ist für die Weiterverarbeitung nicht ohne Reinigung brauchbar. Fällen aus der alkalischen Lösung mit Mineralsäuren oder besser mit Kohlensäure verbessert den Reinheitsgrad nicht sehr. Wir fanden, daß der Umweg über das Acetat ein sehr reines Produkt liefert.

Elbs erhielt durch längeres Kochen des Divanillins mit Acetanhydrid ein Diacetat, das bei Verwendung des rohen

---

[1]) Vgl. Literaturangaben bei O. Schales, Ber. **68**, 1579 (1935).
[2]) F. Tiemann, Ber. **18**, 3493 (1885).
[3]) K. Elbs, diese Ztschr. **93**, 1 (1916).

Divanillins in schlechter Ausbeute und geringer Reinheit zu erhalten ist. Acetyliert man aber in Gegenwart von katalytischen Mengen konz. Schwefelsäure, so löst sich das Divanillin fast augenblicklich im Essigsäureanhydrid auf, und in kurzer Zeit scheidet sich als dicker Krystallbrei ein Acetat ab, das sich von dem bekannten Diacetat von Elbs wesentlich unterscheidet. Nach der Analyse liegt ein Hexaacetat des Divanillins vor, das dem Triacetyl-vanillin von Tiemann[1]) entspricht.

Durch Verseifung des in ausgezeichneter Reinheit zu erhaltenden Hexaacetats mit methylalkoholischer Kalilauge und anschließender Fällung mit Kohlensäure läßt sich das Divanillin als weiße Krystallmasse fällen, die sich mit schwach gelber Farbe in Alkali löst.

Die Methylierung mit Dimethylsulfat verläuft nicht so glatt, wie es die kurze Notiz von Elbs erscheinen läßt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist einmal ein beträchtlicher Überschuß von Dimethylsulfat nötig, außerdem hat es sich als sehr vorteilhaft erwiesen, das jeweils entstehende Dimethylprodukt durch Absaugen der Einwirkung des Alkalis rasch zu entziehen.

Die Umsetzung des so gewonnenen Di-veratrumaldehyds mit Nitromethan nach der Thieleschen Methode[2]) mit methylalkoholischem Kali führt zu dem entsprechenden Di-nitrostyrol, dessen Isolierung anfänglich Schwierigkeiten bereitete. Das mit Säuren in der Kälte gefällte Produkt ist sehr voluminös, hält hartnäckig Wasser zurück und kann auch durch Waschen mit Alkohol oder Aceton nicht davon befreit werden, da es mit den genannten Lösungsmitteln verklebt. Die Isolierung gelingt aber gut, wenn man die Fällung mit Säure bei 45° vornimmt. Beim Abkühlen wird das Nitrostyrol fest und läßt sich als pulvrige Masse leicht filtrieren.

Von den für Nitrostyrole bekannten Reduktionsmethoden kamen die meisten für uns nicht in Frage, da das Bis-(3,4-dimethoxy-nitrostyrol) in den meisten Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. Auf Grund anderer Erfahrungen wählten wir

[1]) Tiemann u. Nagai, Ber. 8, 1143 (1875).
[2]) J. Thiele, Ber. 32, 1293 (1899).

deshalb die katalytische Hydrierung, noch ermutigt durch die günstigen Ergebnisse, die Kindler und Peschke[1]) mit dieser Methode beim einfachen Nitrostyrol erzielt hatten. Die genannten Autoren arbeiteten in einem Gemisch von Eisessig und konz. Schwefelsäure und erhielten in guter Ausbeute Phenyläthylamin. Auf substituierte Nitrostyrole wurde dieses Verfahren bisher nicht angewendet. Wir hydrierten unser Bis-(3,4-dimethoxy-nitrostyrol) in einer Suspension in Eisessig und Schwefelsäure bei 3 Atm. Überdruck, wobei in kurzer Zeit die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Aus dem Reaktionsgut konnte aber nur in schlechter Ausbeute das Dihomoveratrylamin isoliert werden. Es stellt ein zähes Öl dar, das sich bei Destillationsversuchen zersetzt und mit den üblichen Säuren zerfließliche Salze bildet. Die Acetylverbindung konnte als krystallisiertes Derivat erhalten werden, doch ist auch bei ihr die Krystallisationseignung nicht sehr groß. Die bisher erhaltenen Mengen reichten noch nicht aus, um Kondensationsversuche zu den entsprechenden Isochinolinderivaten durchzuführen.

Wir untersuchten zunächst den Hydrierungsverlauf bei einfacheren substituierten Nitrostyrolen und machten dabei folgende Erfahrungen.

3,4-Methylen-dioxy-nitrostyrol liefert bei der Hydrierung unter den oben angegebenen Bedingungen in guter Ausbeute das Homopiperonylamin, das als Acetylverbindung zu 75% isoliert wurde.

3,4-Dimethoxy-nitrostyrol liefert dagegen nur 23% Homoveratrylamin. Der Rest bestand aus Polymerisationsprodukten. Um diese störende Reaktion zu unterdrücken, führten wir das Dimethoxynitrostyrol nach Rosenmund[2]) in den Nitroäther über und hydrierten diese Verbindung. Dabei entstand in einer Ausbeute von 80% das entsprechende Amin. Die Blockierung der Äthylendoppelbindung, die wesentlich an der Polymerisation beteiligt ist — vgl. die Beobachtung von A. Sonn[3]) über die Bildung von Diphenyldinitrobutan bei der katalyti-

[1]) Ann. Chem. **511**, 209 (1934).
[2]) Ber. **46**, 1034; **60**, 392 (1927).
[3]) Ber. **56**, 1519 (1923).

schen Hydrierung von Nitrostyrol — führt also in dem angezogenen Beispiel zu einem guten Erfolg.

Leider gelang es nicht, diese Variante auf das Bis-(dimethoxy-nitrostyrol) zu übertragen, da der zugehörige Äther nicht in reiner Form zu bereiten war.

Im Anschluß sei noch eine Beobachtung erwähnt, die beim Homopiperonylamin gemacht wurde.

Nach A. Neubert[1]) entsteht aus Phenyläthylamin und Oxalester in glatter Reaktion Oxalyldiphenyläthylamin. Aus Homopiperonylamin und Oxalester erhielten wir eine Substanz vom Schmp. 131°, während das von Decker[2]) durch Zusammenschmelzen von Amin und Oxalsäure erhaltene Di-oxamid bei 196° schmilzt. Nach der Analyse ist in unserem Fall der Homopiperonyloxamidsäureäthylester gebildet worden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Die Arbeit wurde durch Gewährung eines I. G.-Stipendiums an B. Schiedt in dankenswerter Weise unterstützt.

Versuchsteil

Divanillin-hexacetat

In eine Mischung von 40 ccm Acetanhydrid + 0,5 ccm konz. Schwefelsäure werden portionsweise 20 g Divanillin[3]) eingetragen, das sich beim Umschütteln unter Erwärmung rasch auflöst. Wenige Minuten später beginnt in der dunkelroten Lösung die Abscheidung von Krystallen, die den Kolbeninhalt schnell zum Erstarren bringen. Zur Erzielung eines reinen Präparates ist es vorteilhaft, während der Krystallisation zu rühren. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 25—27 g eines schwach gelben Krystallpulvers. Löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Äther. Aus Alkohol, in dem es sich auch in der Siedehitze schwer löst, krystallisiert es beim Erkalten in großen farblosen Krystallen. Schmp. 160°.

0,0479, 0,0477 g: 0,0994, 0,0998 g CO_2, 0,0213, 0,0225 g H_2O.

$C_{28}H_{30}O_{14}$ (590)	Ber. C 56,93	H 5,12
	Gef. „ 56,59, 57,06	„ 4,97, 5,28

[1]) Ber. **19**, 1825 (1886). [2]) Ann. **395**, 297 (1913).
[3]) Vgl. Anm. 1, S. 41.

Zur Verseifung des Acetates werden 50 g mit 100 ccm Methanol übergossen und dazu eine Lösung von 28 g KOH in 80 ccm Methanol gegeben. Es entsteht rasch ein dicker Brei, der solange auf dem Wasserbad erwärmt wird, bis eine Probe sich in Wasser löst. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, der Rückstand in Wasser gelöst (eventuell unter Zusatz von etwas Alkali) und durch Einleiten von Kohlensäure das Divanillin abgeschieden. Nach dem Waschen mit Aceton erhält man es als rein weiße, aus kleinen Nädelchen bestehende Krystallmasse, die sich in Natronlauge mit schwach gelber Farbe löst.

Die Ausbeute an so gereinigtem Divanillin beträgt bis 60% des Rohproduktes.

Methylierung des Divanillins

30 g reines Divanillin werden mit einer Lösung von 12 g NaOH in 80 ccm Wasser übergossen. Zu der gelben Lösung setzt man unter heftigem Rühren 60 g Dimethylsulfat portionsweise zu, wobei vor jedem neuem Zusatz der ausgeschiedene Dimethyläther abgesaugt wird. Durch gelegentlichen Zusatz von Natronlauge sorgt man für stets alkalische Reaktion. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen. Ausbeute: 25—30 g.

Aus Alkohol krystallisiert der Diveratrumaldehyd in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmp. 138°.

Dioxim. Zu einer aus 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Na bereiteten Lösung von freiem Hydroxylamin in 50 ccm Methanol werden 6,6 g Di-veratrumaldehyd gegeben. Man erwärmt, wobei rasch Lösung eintritt, bis eine Probe sich in verdünnter Natronlauge klar löst, verdünnt dann mit 100 ccm Wasser und bringt den ausgeschiedenen Niederschlag durch Zusatz von Natronlauge wieder in Lösung. Beim Einleiten von Kohlensäure in die klare Lösung scheidet sich das Dioxim in glitzernden Blättchen ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 184°.

3,620 mg Substanz: 0,245 ccm N (21°, 737 mm).

$C_{18}H_{20}O_6N_2$ (360) Ber. N 7,77 Gef. 7,83

Die Darstellung eines Monoxims gelang nicht.

Diveratrumaldehyd + Nitromethan

Darstellung des Bis-(3,4-dimethoxy-nitrostyrols)

10 g fein zerriebener Di-veratrumaldehyd werden in 80 ccm Methanol suspendiert, 3,7 g Nitromethan zugegeben und unter Rühren mit einer Lösung von 3,5 g KOH in 30 ccm Methanol versetzt. Nachdem in etwa 10—15 Minuten eine klare hellgelbe Lösung entstanden ist, setzt man das gleiche Volumen Wasser zu. Man läßt die hellgelbe Lösung in verdünnte Schwefelsäure von 45° einlaufen und gibt dann sofort Eis zu; das zuerst schmierig ausgeschiedene Nitrostyrol erstarrt schnell und läßt sich zu einem körnigen Pulver verreiben. Es wird abgesaugt, in 50 ccm Methanol eingetragen und eventuell schmierig werdende Anteile durch Verreiben in Lösung gebracht. Das vom Methanol abgesaugte Nitrostyrol ist ein schön gelbes Pulver. Die Ausbeute beträgt im Mittel 6 g. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; aus viel heißem Eisessig krystallisiert es in gelben Nädelchen vom Schmp. 206° nach vorherigem Sintern. Besonders schöne Nadeln erhält man aus heißem Dioxan, in dem es sich gut löst, bei vorsichtigem Zusatz von Methanol.

4,572, 4,285 mg Subst.: 0,270 (23°, 757 mm), 0,260 (23°, 756 mm) ccm N.

$C_{20}H_{20}O_8N_2$ (416) Ber. N 6,73 Gef. N 6,78, 6,95

Nitroäther: Zu einer Suspension von 10 g Nitrostyrol in 50 ccm Methanol läßt man unter Rühren eine Lösung von 1,2 g Na in 30 ccm Methanol zufließen. Wenn die gelbe Farbe verschwunden ist, was nach etwa 15 Minuten der Fall ist, wird das doppelte Volumen zugesetzt und der schmierig ausfallende Nitroäther mit Chloroform aufgenommen. Er stellt nach Abdampfen des Lösungsmittels ein dickes, nicht destillierbares Öl dar, das keine Krystallisationsneigung zeigte.

Di-homoveratrylamin

10 g des Di-Nitrostyrols werden in 100 ccm Eisessig, der 15 ccm konz. Schwefelsäure enthält, suspendiert und mit Pd-Acetat bei 3 Atm. Überdruck hydriert. Die erforderlichen 4,3 Liter Wasserstoff werden innerhalb 30 Minuten aufgenommen. Da sich die klare Lösung häufig schlecht vom Katalysator abfiltrieren läßt, wird gleich die zur Neutralisation der Schwefel-

säure erforderliche Menge Natronlauge unter Kühlung zugegeben und nach Verdünnen mit 50 ccm Methanol das Natriumsulfat mit Katalysator abgesaugt. Die nun hellgelbe Lösung wird im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Wasser versetzt, wobei sich eine beträchtliche Menge schmieriger Massen abscheidet. Die abgegossene wäßrige Lösung wird nun stark alkalisch gemacht und das Amin mit Äther extrahiert. Es hinterbleibt nach Abdampfen des Äthers als schwach gelbes dickes Öl. Ausbeute: 3 g = 35%.

Acetylverbindung: Das Amin wird mit 5 ccm Acetanhydrid über Nacht stehen gelassen, im Vakuum eingedampft, in wenig Alkohol aufgenommen und durch vorsichtigen Wasserzusatz das Acetylderivat abgeschieden. Der meist etwas schmierige Niederschlag wird in wenig Aceton gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Nach längerem Stehen krystallisiert das Acetyl-di-homoveratrylamin in kleinen farblosen Stäbchen. Schmp. 78°.

3,160 mg Subst.: 0,180 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{24}H_{30}O_6N_2$ (442) Ber. N 6,30 Gef. N 6,46

Die Substanz krystallisiert häufig schlecht, deswegen läßt wohl auch die Ausbeute an reiner Substanz zu wünschen übrig.

Katalytische Hydrierung von Nitrostyrolen[1])

10 g 3,4-Methylendioxynitrostyrol werden in 100 ccm Eisessig + 15 ccm konz. Schwefelsäure suspendiert und bei 3 Atm. hydriert. Innerhalb 20 Minuten werden 4,5 Liter Wasserstoff aufgenommen. Die wie schon beschrieben aufgearbeitete Lösung wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei sich nur wenig Harz abscheidet, und die Lösung nach Zusatz von starkem Alkali ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers bleibt das Homopiperonylamin als schwach gelbes Öl zurück. Ausbeute: 6 g = 70%.

Acetylderivat. Zur Acetylierung wird mit 6 ccm Acetanhydrid vermischt, wobei starke Erwärmung auftritt und das

[1]) Anm. bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Arbeit berichten K. Kindler und Peschke, Ann. Chem. 519, 291, ebenfalls über die erfolgreiche katalytische Hydrierung von substituierten Nitrostyrolen und den zugehörigen Nitroäthanolen.

Gemisch 2 Stunden stehen gelassen. Auf langsamen Wasserzusatz fällt das Acetyl-homopiperonylamin sofort krystallin aus. Aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt es bei 101° in Übereinstimmung mit der Literatur (Frdl. X, 1190).

Homopiperonyloxamidsäureäthylester. 10 g Homopiperonalamin werden in 50 ccm Benzol gelöst und 9 g Oxalester zugegeben. Die Mischung erwärmt sich und nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation. Der nach einiger Zeit erstarrte Kolbeninhalt wird abgesaugt und mit wenig Benzol gewaschen. Die Substanz ist in der Hitze gut löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Essigester und Chloroform. Aus heißem Wasser, worin die Verbindung schwer löslich ist, krystallisiert sie in schneeweißen dünnen Nadeln vom Schmp. 131°.

3,165, 3,865 mg Subst.: 0,150 (22°, 745 mm), 0,180 (22°, 745 mm) ccm N.

$C_{13}H_{15}O_5N$ (255) Ber. N 5,28 Gef. N 5,38, 5,28

Hydrierung von Veratrumnitrostyrol. Ein in der üblichen Weise hydrierter Ansatz von 15 g 3,4-Dimethoxynitrostyrol in 150 ccm Eisesig + 15 ccm Schwefelsäure, wobei 6,5 Liter Wasserstoff aufgenommen wurden, ergab beim Aufarbeiten nur 3 g Homoveratrylamin (23%).

6 g Methyläther des α[3,4-Dimethoxy-phenyl]-ω-nitroäthanols[1]) in 80 ccm Eisessig nahmen in 30 Minuten 1,7 Liter Wasserstoff auf. Die vom Katalysator befreite Lösung war schwach gelb und mischte sich klar mit Wasser. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde stark alkalisch gemacht und das Amin mit Äther erschöpfend extrahiert. Ausbeute 4 g = 74%. Schmelzpunkt des Acetylderivates 121°.

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 43.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
I. v. W. g. Pl. 3 Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. Printed in Germany